



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.09.1968 (P. 129101)

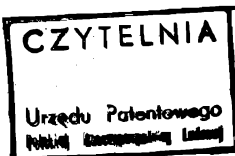
Pierwszeństwo: 27.08.1968 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 30. 04. 1976

MKP C22c 27/00

Int. Cl.² C22C 27/00



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Surface Technology Corporation, Stone Park,
Illinois (Stany Zjednoczone Ameryki)

Azotowane stopy metali odpornych na ścieranie

1

Przedmiotem wynalazku jest stop azotowany metali trój lub więcej składnikowy, zawierający metale spośród następujących trzech grup:

A. Niob, tantal, wanad albo dwa lub więcej spośród nich,

B. Tytan,

C. Molibden lub wolfram albo oba te metale, w dokładnie określonych stosunkach ilościowych. Wyroby hutnicze z takich azotowanych stopów mogą być wykorzystywane jako materiał na narzędzia do obróbki skrawaniem pracujące przy dużych szybkościach skrawania jak również na inne wyroby. Przedmioty wykonane z tego stopu mają bardzo dużą trwałość, dają się łatwo obrabiać, mają dobre właściwości i są tańsze niż dotychczas stosowane materiały narzędziowe jak na przykład węgliki spiekane. Materiały te odznaczają się również szczególnie wysoką odpornością na zużycie i ścieranie. Również tego rodzaju stopy do azotowania są same przez się nowymi stopami i przynoszą ze sobą duże korzyści.

Przedmiotem wynalazku są więc stopy do azotowania o wyżej podanym składzie. Przy stopach tego rodzaju musi być zachowany w określonych granicach stosunek ilościowy tytanu do innych metali z grupy A.

Fachowcy w tej dziedzinie uważali dotychczas, że stopy tego rodzaju, przeznaczone do azotowania, stają się zbyt kruche po tej obróbce aby można je było skutecznie stosować.

2

Wiadomym jest że różne metale i stopy z innymi pierwiastkami tworzącymi związki, takimi jak węgiel, tlen i azot tworzą związki mające dobre właściwości mechaniczne. W większości przypadków procesowi nawęglania i azotowania poddaje się przedmioty ze stopów żelaza.

Zgodnie ze znanymi sposobami z reguły stosuje się te dodatkowe pierwiastki w postaci gazowej. Przy tym w przypadku stopów żelaza stosuje się temperatury rzędu 430°C podczas gdy w przypadku wolframu i tantalu temperatury od 1930 do 2760°C. Publikacja na ten temat znajduje się w czasopiśmie amerykańskim Journal of American Chemical Society, zeszyt 54 (1932) oraz w patencie USA nr 3 163 563. Mogą tutaj występować produkty reakcji w postaci warstwy powierzchniowej składającej się z azotynów, węglików i tlenków. Dodatkowe pierwiastki mogą być również rozproszone wewnątrz fazy metalicznej. Mogą również zachodzić oba te zjawiska jednocześnie.

Wiadomym jest również, że jeden ze stopów miedzi o niewielkiej zawartości aluminium poddaje się obróbce w atmosferze tlenu i przy wysokich temperaturach. Tlen zostaje przy tym wprowadzony do stopu, dyfunduje w jego masie i łączy się z aluminium tak, że powstaje rozproszona faza tlenku aluminium. Podobne zjawiska zostały zaobserwowane gdy molibden zawierający jako stop niewielką ilość tytanu i/lub cyrkonu (do 1,5%) jest poddawany obróbce w obecności azotu przy

temperaturze podwyższonej. Następuje tutaj dyspersja azotynu tytanowego i/lub cyrkonowego w molibdenie. Zjawisko to zostało omówione przez Mukherjee i Martina w czasopiśmie Journal of Less Common Metals (1960) str. 393. Oba otrzymane w tych przypadkach materiały odznaczają się wysoką wytrzymałością.

Znane jest również azotowanie w wysokich temperaturach tantalu, niobu, tytanu i stopów tytanu, przy czym z reguły otrzymuje się złożoną, naazotowaną warstwę powierzchniową o wysokiej twardości. Warstwa ta była ogólnie uważana za kruchą. Także nawęglanie tantalu prowadzi do powstania warstwy powierzchniowej zawierającej węglík i odznaczającej się dużą twardością. Ponieważ tantal topi się przed tą obróbką to powstająca warstwa utwardzona przywiera lepiej do podłoża. Zjawisko to zostało również omówione w patencie USA nr 3 163 563. Podobne zjawiska rozdziału faz jak też przywierania warstwy powierzchniowej zaobserwowane w przypadku niobu, który przed poddaniem go obróbce za pomocą tlenu został stopiony z cyrkonem lub tytanem.

W przeciwieństwie do tego znanego stanu techniki niniejszy wynalazek dotyczy wytwarzania szczególnie wartościowych materiałów, które powstają gdy określone stopy zostaną poddane azotowaniu. Jednym ze składników stopowych jest tutaj tantal lub wanad lub niob albo dwa lub więcej spośród tych metali. Drugim składnikiem stopu jest tytan. Niewielka jego ilość może być zastąpiona cyrkonem, mianowicie w ilości do 3% całkowitej ilości potrzebnego tytanu. Trzecim istotnym składnikiem jest molibden lub wolfram albo mieszanina obu tych metali. Niewielkie ilości materiałów lub metali mogą się dostać do tego stopu jako zanieczyszczenia lub jako nieszkodliwe dodatki technologiczne przy topieniu. Po azotowaniu materiał taki wykazuje właściwości mechaniczne, które czynią go szczególnie przydatnym i wartościowym do stosowania w bardzo trudnych warunkach pracy.

Wiadomym jest, że przy obróbce metali takich jak niob, tytan, tantal lub wanad w molekularnym azocie, przy podwyższonej temperaturze oraz przy ciśnieniu jednej atmosfery otrzymuje się ciągłą warstwę powierzchniową z azotków lub podazotków. Pod tą warstwą powierzchniową mogą się tworzyć cząstki podazotków i roztworu stałego. W ten sposób azotowane metale są pod względem ich właściwości lub możliwości zastosowania absolutnie nieporównywalne z materiałami według wynalazku. Chociaż znane dotychczas materiały mają wysoką twardość powierzchniową to jednak ich wartość pod względem konstrukcyjnym jest bardzo ograniczona. Materiały to bardzo źle znoszą obciążenia mechaniczne co wykazują badania przez wciskanie diamentowych wgłębników. Również zawodzą one przy skrawaniu metali pod dużym obciążeniem. Nie są one również wytrzymałe na erozję i nie mają wcale wysokiej udurowienia. Ich niewielka wytrzymałość, niewielka ciągliwość i podatność na tworzenie się odprysków czynią te materiały nieprzydatnymi do wielu celów. Jak to będzie wykazane poniżej, koniecznym jest uniknię-

cie tworzenia się ciągłej, jednolitej warstwy naazotowanej. Uzyskuje się to właśnie przez odpowiedni wybór materiałów wyjściowych co właśnie jest przedmiotem wynalazku. Naprawdę dobre materiały azotowane można tylko wtedy otrzymać gdy jako materiał wyjściowy zastosuje się odpowiednie stopy zawierające określone metale w określonych proporcjach ilościowych.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest to, że stop stanowią metale z trzech różnych grup a mianowicie: Grupy A składającej się z niobu, tantalu i wanadu, przy czym jako składnik reprezentujący tę grupę można stosować jeden, dwa lub wszystkie trzy te metale, grupy B, którą stanowi tytan i grupy C, w której skład wchodzi molibden i wolfram przy czym mogą być one użyte razem lub osobno.

Niżej podano składy procentowe, które wszędzie są wyrażone w procentach wagowych. Jeśli jako metal reprezentujący grupę A stosuje się jedynie niob, wtedy jego zawartość powinna być utrzymana w granicach 10 do 85%, natomiast jeśli metalem z tej grupy jest jedynie tantal to jego zawartość powinna wynosić 25 do 80% zaś w przypadku samego wanadu powinien on występować w ilościach od 15 do 90%. Dalej zostaną opisane stosunki ilościowe w przypadku gdy stop zawiera dwa lub więcej metali z grupy A.

We wszystkich przypadkach dodatek tytanu powinien być mniejszy to znaczy powinien on występować w ilościach mniejszych niż 45%. Materiały tego typu wykazujące szczególnie korzystne właściwości zawierają tytan w ilości znacznie mniejszej niż 45%. W każdym przypadku konieczne jest aby utrzymywać zawartość tytanu mniejszą niż niobu lub tantalu i mniejszą niż zawartość obu tych metali. Jeśli stosuje się jako metal z grupy A jedynie wanad to wtedy stop może zawierać nieco więcej tytanu niż wanadu. Stosunek zawartości wanadu do tytanu może wtedy dochodzić do 0,66:1 ale korzystniej jest jeśli zawartość tytanu jest mniejsza niż wanadu. Również gdy grupa A składa się z dwóch lub więcej metali to zawartość tytanu powinna być niższa niż zawartość wszystkich tych metali razem.

Tytan może być zastąpiony w niewielkiej ilości, to jest do 3% zawartości ogólnej, cyrkonem bez obniżania jakości materiału pod względem jego właściwości.

Jeśli z metali należących do grupy C dodaje się wyłącznie molibden to jego zawartość powinna być utrzymana w granicach 2 do 60% jeśli stop zawiera jednocześnie niob i/lub wanad, i w ilości 2 do 50% jeżeli spośród metali grupy A stop zawiera jedynie tantal. Jeśli jako metal grupy C stosuje się sam wolfram powinien on znajdować się w ilości od 2 do 80%. Granica ta ulegnie obniżeniu jeśli stop będzie zawierał zarówno molibden jak też wolfram. Zawartość molibdenu i/lub wolframu zależy również od ilości innych składników obecnych w stopie.

Przedmiotem wynalazku są więc stopy do azotowania składające się zasadniczo z trzech grup składników stopowych: (Nb, Ta, V) — Ti (Zr) — (Mo, W). Stop według wynalazku może zawierać

od trzech do siedmiu składników jeśli część tytanu jest zastąpiona cyrkonem, jak również materiały te mogą również zawierać niewielkie ilości zanieczyszczeń lub innych metali nie wpływających szkodliwie na jakość stopu. Szczególnie korzystnym jest stop, zwłaszcza na wyroby odznaczające się szczególnie dobrą obrabialnością, odpornością na zużycie i ścieranie wykorzystywane do wytwarzania narzędzi skrawających.

Materiały według wynalazku mają bardzo dużą twardość i dużą wytrzymałość na zużycie w połączeniu z dużą ciągliwością i brakiem skłonności do wykruszania się. Z reguły uzyskanie korzystnego kompromisu w zakresie tych wszystkich właściwości jest bardzo trudne. Szerokie jak dotychczas stosowanie węglików spiekanych stanowi właśnie kompromis pomiędzy właściwościami wymaganymi od narzędzi skrawających i odpornością na zużycie. Pod każdym tym względem materiały według wynalazku są lepsze od węglików spiekanych. Również ustępują tym materiałom materiały ceramiczne, które mogą być twardsze od węglików ale ich zastosowanie jest ograniczone na skutek skłonności do wykruszania się.

Dla sprawdzenia właściwości materiałów według wynalazku przeprowadzone próby skrawania przy prędkościach skrawania od 30 do 2300 m/min. Tego rodzaju próby są łatwe do powtórzenia i mają duże znaczenie dla poznania właściwości tych materiałów ponieważ ich głównym przeznaczeniem jest użycie na narzędzia skrawające.

Skrawanie stali hartowanej z dużą prędkością skrawania, rzędu 230 m/min stanowi dobry wskaźnik właściwości skrawających oraz odporności na zużycie. Przy mniejszych prędkościach skrawania, rzędu 30 m/min można łatwiej określić skłonność do wykruszania się tych materiałów. Wiadomym jest, że obciążenia przy takich próbach są bardzo wysokie. Zależności te będą dokładniej wyjaśnione w dalszej części opisu.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony poniżej w przykładach wykonania zilustrowanych na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia układ równowagi potrójnego stopu do azotowania zawierającego niob, wolfram i tytan, fig. 2 — układ równowagi potrójnego stopu do azotowania zawierającego tantal, molibden i tytan, fig. 3 — układ równowagi potrójnego stopu do azotowania zawierającego tantal, wolfram i tytan, fig. 4 — układ równowagi potrójnego stopu do azotowania zawierającego tantal, molibden i tytan, fig. 5 — układ równowagi potrójnego stopu do azotowania zawierającego wanad, wolfram i tytan, fig. 6 — układ równowagi stopu potrójnego do azotowania zawierającego wanad, molibden i tytan, fig. 7 — graficzne porównanie odporności na zużycie najlepszych obecnie znanych materiałów z węglików spiekanych z niektórymi z materiałów według wynalazku, fig. 8 — wykres obrazujący zależność mikrotwardości od odległości od powierzchni dla różnych stopów potrójnych do azotowania zawierających niob, molibden i tytan.

Poniżej opisano szereg prób na stopach według wynalazku oraz sposoby ich przeprowadzania. Wyniki tych prób są zestawione w tabelach.

Do wytwarzania stopów używano chłodzonego wodą pieca łukowego z trójem miedzianym i nie-topliwymi elektrodami, przy czym topienie materiałów wyjściowych w tym piecu prowadzono w atmosferze argonu. Użyto materiałów wyjściowych o czystości większej niż 99,5% i wykonano z otrzymanych stopów odlewy o ciężarze około 70 g. Odlewy te pocięto na kawałki o wymiarach około $10 \times 10 \times 3$ mm i poddano azotowaniu w czystym azocie przy ciśnieniu jednej atmosfery. Otrzymane struktury, grubość i mikrotwardość w poszczególnych strefach reakcji lub warstw zbadano znanymi metodami metalograficznymi. Przeprowadzono różne próby w celu zbadania wytrzymałości i ciągliwości tych materiałów a tym samym możliwości ich zastosowania.

Próby skrawania przeprowadzono przy użyciu nakładek skrawających o jednakowych wymiarach, mających krawędź tnącą zaszlifowaną przed azotowaniem na promień około 0,75 mm.

Próbki poddano po obróbce azotowaniu. Do tego celu zastosowano piec o chłodzonych ścianach. Wewnątrz pieca umieszczono element grzewczy wykonany z molibdenu oraz osłonę przed promieniowaniem cieplnym. We wnętrzu pieca wytworzono podciśnieniem rzędu około 5 mikronów Hg a następnie wypełniono ten piec azotem przed ogrzaniem. Temperatury mierzono za pomocą pirometru optycznego nakierowanego na element grzewczy z molibdenu. Podane niżej temperatury obejmują bez wyjątku wartości zmierzone optycznie i nieskorygowane.

Po obróbce przeprowadzono próby skrawania za pomocą azotowanych próbek. Jako skrawany materiał użyto stal AISI 4340 o twardości rzędu 43 do 45 jednostek w skali C Rockwella. Stosowano prędkości skrawania w granicach od 30 do 230 m/min przy głębokości skrawania około 1,25 mm. Ujemny kąt przyłożenia wynosił 5° a kąt przystawienia krawędzi tnącej 15° . Po zdjęciu określonej ilości materiału mierzono jego ubytek. Jako miernik przydatności przyjęto zdolność do usunięcia określonej ilości materiału (wyżej wspomnianej stali) przy prędkości skrawania od 30 do 230 m/min.

Przy prędkości skrawania wynoszącej 230 m/min materiał według wynalazku zbiera 33 cm³ metalu w ciągu około jednej minuty. Przy sprawdzaniu narzędzia przyjęto jako ubytek graniczny nie odpowiadający wymaganiom wartość 0,75 mm. Przy bardzo ostrych wymaganiach i trudnych warunkach prowadzenia prób a więc przy prędkościach skrawania 230 i 30 m/min i zdjęciu przy tych prędkościach 33 cm³ materiału zaobserwowano ubytek na narzędziach wykonanych z materiału według wynalazku wynoszący 0,6 mm. Z materiałów będących przedmiotem wynalazku można wytwarzać takie narzędzia. Należy ponadto zaznaczyć, że odporność na wykruszanie przy małych prędkościach skrawania rzędu 30 m/min gra bardzo dużą rolę. Z tego względu wybrano obie te prędkości dla prowadzenia prób.

Próby w których badane narzędzie zdejmowało 33 cm³ materiału z niewielkim ubytkiem i nieznacznym wykruszeniem uznano za zadawalające.

Narzędzia wykazujące duże odpryski i duży ubytek na krawędzi tnącej lub ostrzu uznano za niezadawalające. Inne narzędzia zdejmują zadawalająco 33 cm³ materiału skrawanego, wykazują jednak duże odpryski.

Badania wykazały, że te narzędzia są jeszcze gorsze i w związku z tym uznano je również za niezadawalające. Jeszcze inne narzędzia nie wykazują żadnych odprysków ale za to wykazują duży ubytek na krawędzi tnącej lub też mikroskopijne pęknięcia lub odpryski na krawędzi tnącej po zdjęciu około 8 cm³ materiału skrawanego. Jednakże ciągliwość tych materiałów była tak duża, że ubytek na krawędzi tnącej dalej już nie postępował. Zdejmowały one podczas skrawania do 100 cm³ metalu bez dalszych zauważalnych zmian krawędzi tnącej. Te narzędzia były uznawane, zależnie od stopnia ubytku na krawędzi tnącej jako zadawalające lub niezadawalające.

Tabela I zawiera wyniki niektórych prób przeprowadzonych na hartowanej stali przy prędkościach skrawania 230 i 30 m/min przy czym każdorazowo ilość usuniętego przez skrawanie metalu wynosiła 33 cm³. Wszystkie te próbki były poddane azotowaniu czystym azotem przy podanych temperaturach zmierzonych optycznie oraz w ciągu podanego czasu.

Tablica 1

Skład stopu	Sposób azotowania		Wynik badania zdolności skrawania przy prędkości skrawania	
	°C	godziny	230 m/min.	30 m/min.
1	2	3	4	5
Metaliczny Nb	1980	2	F	F
Nb-20Ti	1760	2	F	F
Nb-20Ti	1980	2	F	F
Nb-20Ti	2090	2	F	F
Nb-27Ti	1980	2	F	F
Nb-27Ti	2090	2	F	F
Nb-40Ti	1870	2	F	F
Nb-40Ti	1980	2	F	F
Nb-60Ti	1870	2	F	F
Nb-60Ti	1980	2	F	F
Nb-70Ti	1760	2	F	F
Nb-70Ti	1870	2	F	F
Nb-80Ti	1760	2	F	F
Nb-10W-10Ti	1980	2	P'	P
Nb-19W-5Ti	1980	1	P'	P
Nb-20W-10Ti	1980	1	P'	P'
Nb-9W-20Ti	1980	1	P'	P
Nb-9W-20Ti	1980	1	P'	F
Nb-1W-29Ti	1980	1	P'	F
Nb-18W-18Ti	1980	2	P'	P'
Nb-13W-15Ti	1980	2	P'	P'
Nb-35W-8Ti	1980	2	P'	P'
Nb-38W-2Ti	1980	2	P	P
Nb-20W-30Ti	1980	2	P'	P'
Nb-40W-20Ti	2150	2	P'	P'

c.d. tablicy 1

1	2	3	4	5
Nb-40W-20Ti	1980	2	P'	P'
Nb-50W-12Ti	2035	2,5	P'	P'
Nb-56W-15Ti	1980	4	P'	P'
Nb-40W-40Ti	1980	2	F	P
Nb-20W-50Ti	1870	2	F	F
Nb-20W-50Ti	1980	2	F	F
Nb-70W-10Ti	1980	2	P	P'
Nb-8Mo-4Ti	1980	1	P(c)	F
Nb-16Mo-5Ti	1980	1	P'	P
Nb-27Mo-3Ti	1980	1	P'	P
Nb-10Mo-10Ti	1980	2	P(c)	P
Nb-20Mo-10Ti	1980	2	P'	P'
Nb-30Mo-10Ti	1980	2	P'	P'
Nb-10Mo-20Ti	1760	2	F	P'
Nb-10Mo-20Ti	1980	2	P'	P'
Nb-20Mo-20Ti	1870	6	P'	P'
Nb-20Mo-20Ti	1980	2	P'	P'
Nb-20Mo-20Ti	2150	2	P'	P
Nb-35Mo-15Ti	2150	2	P'	P'
Nb-10Mo-30Ti	2150	2	P'	P
Nb-10Mo-30Ti	1980	2	P'	P'
Nb-20Mo-30Ti	1760	2	F	P'
Nb-20Mo-30Ti	1870	6	P'	P
Nb-20Mo-30Ti	1980	2	P'	P'
Nb-20Mo-30Ti	2150	2	P'	F
Nb-50Mo-10Ti	1980	2	P'	P'
Nb-1Mo-39Ti	1980	1	F	P
Nb-1Mo-39Ti	1980	2	P(w)	F
Nb-10Mo-40Ti	1980	2	P	P'
Nb-7Mo-35Ti	1980	2	P(c)	P
Nb-32Mo-26Ti	1870	4	P	P'
Nb-5Mo-65Ti	1760	2	F	F
Nb-5Mo-65Ti	1870	2	F	F
Nb-10Mo-60Ti	1760	2	F	F
Nb-30Mo-40Ti	1980	2	F	F
Katalityczny Ta	1980	2	F	X
Ta-5Ti	1980	2	P(c)	F
Ta-10Ti	1980	2	P'	F
Ta-10Ti	2090	1/2	P(c)	F
Ta-20Ti	1980	2	P'	F
Ta-23Ti	1980	2	P'	F
Ta-30Ti	1980	2	P'	F
Ta-50Ti	1980	2	P(c)	F
Ta-70Ti	1870	2	F	F
Ta-80Ti	1760	2	F	F
Ta-33, 5W-1, 5Ti	1980	2	P'	P'
Ta-6W-6Ti	1980	1	P	P
Ta-60W-5Ti	2150	2	P'	P'
Ta-10W-10Ti	1980	2	P(c)	P
Ta-25W-10Ti	1980	2	P'	P'
Ta-2W-20Ti	1980	2	P'	P
Ta-10W-20Ti	1980	2	P'	P'
Ta-18W-18Ti	1980	2	P'	P'
Ta-29W-17Ti	1980	2	P'	P'
Ta-45W-15Ti	2150	2	P'	P'
Ta-20W-30Ti	1980	2	P	F
Ta-20W-30Ti	2150	2	P(w)	P
Ta-10W-40Ti	2150	2	P	F
Ta-20W-50Ti	1980	2	F	F
Ta-40W-40Ti	1760	2	F	X
Ta-70W-10Ti	1980	2	P	P'

c.d. tablicy 1

c.d. tablicy 1

1	2	3	4	5
Ta-10Mo-5Ti	1980	1	P(c)	P
Ta-38Mo-2Ti	1980	2	P'	P'
Ta-5Mo-10Ti	1980	1	P(c)	P
Ta-10Mo-10Ti	1980	2	P'	P
Ta-19Mo-9Ti	1980	2	P'	P'
Ta-30Mo-10Ti	1980	2	P'	P'
Ta-22Mo-17Ti	2150	2	P'	P
Ta-10Mo-20Ti	1980	2	P'	P'
Ta-4, 4Mo-22Ti	1980	2	P'	P
Ta-10Mo-60Ti	2150	2	F	F
Ta-20Mo-30Ti	1980	2	P	P'
Ta-10Mo-40Ti	1980	2	F	F'
Ta-5Mo-45Ti	1980	2	F	F
Ta-20Mo-50Ti	1980	2	F	F
Metaliczny V	1760	2	X	F
V-20Ti	1760	2	X	F
V-40Ti	1760	2	X	F
V-50Ti	1540	2	F	F
V-50Ti	1425	2	F	F
V-10Mo-10Ti	1540	2	P'	P
V-25Mo-10Ti	1540	2	P'	P'
V-25Mo-10Ti	1650	2	P'	P'
V-17Mo-17Ti	1540	2	P'	P'
V-17Mo-17Ti	1650	2	P'	P
V-2Mo-33Ti	1540	2	P'	P
V-10Mo-50Ti	1760	2	F	P'
V-10Mo-30Ti	1540	4	P'	F
V-10Mo-30Ti	1650	2	P'	P
V-10Mo-27Ti	1540	2	F	P'
V-10Mo-27Ti	1540	6	F	P'
V-10Mo-27Ti	1650	2	P'	P
V-10Mo-27Ti	1650	4	P'	F
V-17Mo-28Ti	1650	2	P'	P'
V-20Mo-24Ti	1650	2	P'	P'
V-30Mo-20Ti	1540	4	P'	P'
V-30Mo-20Ti	1650	2	P'	P'
V-30Mo-20Ti	1760	2	P'	P'
V-45Mo-15Ti	1650	2	P	P'
V-45Mo-15Ti	1650	4	P'	P'
V-5Mo-47, 5Ti	1425	4	F	P
V-5Mo-47, 5Ti	1425	8	F	P
V-5Mo-47, 5Ti	1650	2	P	F
V-10Mo-45Ti	1540	2	F	F
V-10Mo-45Ti	1650	4	P'	P
V-30Mo-35Ti	1760	4	P'	P
V-72Mo-8Ti	1760	2	F	F
V-72Mo-8Ti	1870	2	F	F
V-15Mo-55Ti	1760	2	F	—
V-15Mo-55Ti	1760	4	F	—
V-10W-10Ti	1540	2	P'	P'
V-20W-15Ti	1425	4	P'	P'
V-20W-15Ti	1425	8	P'	P'
V-20W-15Ti	1650	2	P'	P'
V-42W-4, 5Ti	1650	2	P'	P'
V-42W-4, 5Ti	1650	4	P'	—
V-20W-24Ti	1650	2	P'	P'
V-10W-36Ti	1425	8	P	P'
V-10W-36Ti	1650	2	P'	P'
V-1W-40Ti	1540	2	F	F
V-10W-54Ti	1760	2	F	F
V-40W-36Ti	1760	2	P'	P

1	2	3	4	5
V-20W-40Ti	1760	2	P'	P
V-35W-20Ti	2090	2	P'	P'
V-35W-20Ti	1650	2	P'	—
V-40W-24Ti	1540	2	P'	P'
V-40W-24Ti	1650	2	P'	—
V-50W-10Ti	1650	2	P'	P'
V-50W-10Ti	1650	4	P'	P'
V-60W-15Ti	1540	2	P'	P'
V-75W-5Ti	1760	2	P	P'

15

Oznaczenia:

P' — szczególnie dobrą, przy czym oznaczenie P' określa skrawalność — odnosi się do próbek, które wykazały się bardzo dobrą skrawalnością przy szybkości skrawania 230 m/min. i 30 m/min.

20

P — dobrą,

F — niedobłą,

(c) — wykrusza się,

(w) — duża ścieralność,

25

X — nie badana.

30

Chociaż badane próbki różnych stopów były azotowane azotem cząsteczkowym pod ciśnieniem atmosferycznym, to jednak do wyrobu materiałów według wynalazku można używać azotu w innej postaci niż dwuatomowy lub też mieszaniny gazów, w której zawartość azotu jest stosunkowo nieznaczna. Na przykład azotowano próbkę stopu Nb-20W-30Ti przez 2 godziny w temperaturze 1980°C w mieszaninach azotu z argonem (I 95% A + 5% N, II 97,5% A + 2,5% N) otrzymując absorpcję azotu 18 i 20 mg/cm² podczas gdy po azotowaniu takich samych próbek w tych samych warunkach w czystym azocie absorpcja azotu wynosiła 18 mg/cm².

40

Ponadto zmiana sposobu obróbki cieplnej może być użyta do kierowania kinetyką reakcji azotowania i do zmiany własności gotowego wyrobu. Stwierdzono, że stosowanie różnych sposobów ogrzewania i studzenia, wielokrotne wygrzewanie w azocie i sposób obróbki po azotowaniu może spowodować polepszenie własności materiałów. Na przykład gdy stop Nb-20W-30Ti azotowano przez dwie godziny w temperaturze 2150°C i następnie wyżarzono przez godzinę w argonie to otrzymany produkt wykazał zwiększoną odporność na wyszczerbianie się przy skrawaniu z szybkością 30 m/min.

45

Aby otrzymać materiały według wynalazku o wysokich własnościach, konieczne jest przeprowadzenie licznych zmian w składzie stopów (z pewnymi niżej podanymi ograniczeniami), prowadzenie azotowania w różnych temperaturach i przez różne okresy czasu.

50

Badania przeprowadzono w celu wytypowania najbardziej właściwych metod azotowania obejmowały zwykle określenie twardości i mikrotwardości, składu metalograficznego i przyrostu ciężaru.

55

Ponadto stwierdzono, że dla otrzymania odpowiednich azotowanych stopów objętych zakresem niniejszego wynalazku, wymagana ilość wchłonię-

60

tęgo azotu powinna wynosić co najmniej 1 mg/cm² powierzchni azotowanego przedmiotu, przy tym pewne zwiększenie tej ilości daje lepsze wyniki, mikrotwardość powierzchniowa powinna wynosić przy pomiarze ostrosłupem diamentowym ponad 1000 jednostek (DPN), a grubość warstwy wykazującej tę mikrotwardość powinna wynosić co najmniej 0,13 mm.

Pod względem skłonności do reagowania z azotem molibden i wolfram są stosunkowo bierne, niob, tantal i wanad reagują dość łatwo a cyrkon i tytan wykazują najwyższą reaktywność z azotem. Po azotowaniu stwierdzono rozdzielanie azotu zależnie od stopnia reaktywności składników stopu. Ponieważ jak wykazują wyniki badań zawartość cyrkonu i/lub tytanu jeśli jest również użyty musi być ograniczona w stosunku do innych składników, a zatem stosunkowa zawartość molibdenu i wolframu wzrasta, więc na ogół zakres reakcji azotowania proporcjonalnie się zmniejsza.

Wymagana temperatura i czas azotowania jest zależny od składu azotowanego stopu.

Inną ważną cechą stopów według niniejszego wynalazku jest fakt, że stosunkowo duże ilości niobu, tantalu i/lub wanadu mogą być zastąpione nieco mniejszymi ilościami tytanu, wolframu i/lub molibdenu przy zachowaniu ich dobrych własności. Ma to znaczenie ekonomiczne, ponieważ wiele takich stopów można obrobić na zimno do żądanych wymiarów a następnie dopiero azotować oraz fakt że wymiary próbki lub obrabianego narzędzia nie ulegają zmianie podczas azotowania w wysokiej temperaturze.

Przy próbkach wykonywanych w sposób podany w niniejszym opisie zwiększenie próbki jest zwykle mniejsze niż 1%, jednak wiele stopów wykazało znacznie mniejszy wzrost objętości a u niektórych stwierdzono nieznaczny skurcz. Dzięki temu azotowanie materiałów może być prowadzone w warunkach zapewniających odpowiednie ich własności bez obawy o odkształcenie azotowanych przedmiotów.

Wiele stopów według wynalazku można azotować w całym przekroju (włącznie), aby w ten sposób otrzymać bardziej jednorodną lecz łagodnie stopniowaną strukturę materiału połączoną z dobrą wytrzymałością. Zwykle jednak zasięg reakcji może być ograniczony do warstwy zewnętrznej, bez większego utwardzania warstw wewnętrznych lub rdzenia. Minimalna głębokość utwardzania jest zależna od przeznaczenia obrabianego przedmiotu jednak wiadomo, że zasięg reakcji, nawet do tak ciężkich warunków pracy jak przy opisanym wyżej badaniu na zdolność skrawania metali, może być bardzo mały.

Grubość obrabianego przedmiotu ma również wpływ na kinetykę azotowania i ilość zaabsorbowanego azotu niezbędną dla zapewnienia odpowiedniej twardości, odporności na ścieranie i zdolności skrawania metalu.

Stwierdzono, że próbki cienkie można wystarczająco utwardzić w krótszym czasie lub w niższej temperaturze. Można to odpowiednio wykorzystać zależnie od tego czy azotowany stop stanowi osob-

ny przedmiot, czy też jest naniesiony w postaci warstwy lub otuliny na odmienny podkład. Jako przykład tego efektu podać można stop Nb-30Ti-20W, który przy grubości próbki 6 mm należy azotować przez 2 godziny w temperaturze 1980°C, aby otrzymać twardość powierzchni równą 1175 DPN na głębokości 0,025 mm. Jeśli jednak grubość próbki wynosi 0,165 mm tą samą twardość o tym samym zasięgu można otrzymać po azotowaniu przez 1 1/4 godziny w temperaturze 1760°C. Absorbacja azotu próbki grubości 6 mm wynosiła 18 mg/cm², a próbki o grubości 0,165 mm — 5,6 mg/cm².

Ilość zaabsorbowanego azotu potrzebna do otrzymania dobrych własności jest zależna zarówno od składu stopu jak i grubości próbki. Na przykład wszystkie poniższe stopy utwardzone w podany sposób wykazały dobre własności tnące. Badania przeprowadzono na próbkach o wymiarach 10×10×3 mm.

Skład stopu	Sposób azotowania		Przyrost ciężaru mg/cm ²
	temp. °C	czas godziny	
Nb-20W-30Ti	1980	2	18
V-25Mo-10Ti	1540	2	8,3
Ta-33,5W-1,5Ti	1980	2	5
Ta-60W-5Ti	2150	2	3,7

Jeśli stopy są stosowane w postaci cienkich warstw lub przedmiotów to niezbędna ilość zaabsorbowanego azotu może być poważnie zmniejszona.

Stop trójskładowy układu Nb-W-Ti (Niob-Wolfram-Tytan) poddano azotowaniu przy podwyższonej temperaturze. Warunki azotowania i wyniki badania na zdolność skrawania są podane w tabelicy 1 a wyniki skrawania są ponadto podane graficznie na fig. 1.

Stopy leżące w granicach wieloboku utworzonego przez linię A B C D E F A obejmują azotowane stopy według wynalazku składające się z niobu, wolframu i tytanu, które odpowiadają podanym wyżej wymaganiom jak dobra zdolność skrawania zarówno przy szybkości 230 jak i 30 m/min. oraz materiały o bardzo niskiej ścieralności należące do grupy PI szczególnie dobrych materiałów.

Z fig. 1 jest widoczne, że w tym azotowanym trójskładnikowym układzie warunkom badań odpowiadają stopy zawierające:

- od 10% do 85% niobu
- od 1% do 45% tytanu
- od 2% do 80% wolframu

przy czym stosunek niobu do tytanu powinien być większy niż 1:1.

Pośród tak dużej ilości przydatnych materiałów stwierdzono, że po odpowiednim ich azotowaniu szczególnie przydatne do wyrobu narzędzi tnących są stopy zawierające:

- od 24% do 75% niobu
- od 3% do 36% tytanu
- od 10% do 60% wolframu

przy czym stosunek zawartości niobu do tytanu powinien być większy od 1,5 : 1.

Takie szczególnie przydatne do wyrobu narzędzi tnących zestawy stopów Nb-Ti-W mieszczą się wewnątrz wieloboku ograniczonego liniami H I J K L H na fig. 1, należy zaznaczyć, że wszystkie one należą pod względem zdolności skrawania przy szybkościach 30 m/min i 230 m/min do materiałów szczególnie dobrych.

Stop o składzie Nb-31W-15Ti należy do szczególnie dobrych układów trójskładnikowych, który po azotowaniu daje przydatny materiał według wynalazku. Stop ten azotowany przez cztery godziny w temperaturze 1980°C przybiera strukturę wielofazową, to znaczy strukturę składającą się z dwóch lub więcej faz, różniących się zarówno zawartością azotu jak i metalu. Fazy te można rozróżnić przy obserwowaniu przekroju próbki pod mikroskopem przy użyciu zwykłej techniki metalograficznej.

Można przy tym łatwo ocenić głębokość warstwy azotowanej. Pewne zwiększenie twardości może występować również poniżej widocznej pod mikroskopem warstwy azotowanej. W próbce stopu Nb-31W-15Ti grubość warstwy azotowanej wynosi 0,75 mm.

Po takiej obróbce próbka stopu Nb-31W-15Ti wykazuje wysoką twardość powierzchniową do odpowiedniej głębokości.

Wkładki narzędziowe (noże tokarskie z nakładkami) sporządzone ze stopu Nb-31W-15Ti utwardzone w wyżej podany sposób dały następujące wyniki przy badaniu na zdolność skrawania stali 4340 przy szybkości 230 m/min.

Objętość skrojonego materiału w cm ³	Ścieralność narzędzia mm
33,5	0,15
69,5	0,175
108	0,2

Oczywiście jest to w tych warunkach bardzo mała ścieralność. Jeden z najlepszych gatunków spiekanego węgla wolframu (06) po skrojeniu tej samej ilości materiału przy tejże szybkości został całkowicie zniszczony i okazał się nie zdalny do dalszego użytku.

Jeżeli skład stopu zmienić przez zastąpienie części niobu zwiększoną ilością wolframu przy utrzymaniu tytanu w ilości 15% to stwierdzono, że po azotowaniu tych stopów otrzymuje się również materiały odporne na ścieranie i zużycie. Na przykład stop o składzie Nb-56W-15Ti azotowany przez cztery godziny w temperaturze 1980°C wykazał dobrą zdolność skrawania.

Zawartość tytanu w azotowanych stopach może być również zwiększona dość znacznie przy zachowaniu dobrych własności stopu.

Na przykład jak widać z tablicy 1 stopy o składzie Nb-40W-20Ti oraz Nb-20W-30Ti po azotowaniu dały użyteczne narzędzia.

Stwierdzono, że przy azotowaniu stopu Nb-20W-30Ti do dostatecznej głębokości i przy zapewnieniu odpowiedniej głębokości reakcji można zeń otrzymać użyteczny materiał do wyrobu narzędzi skrawających o wysokich własnościach.

Dane kinetyczne dla próbek o wymiarach 10×10×3 mm z tego stopu, azotowanych w różnych temperaturach są następujące:

Sposób azotowania		Przyrost ciężaru mg/cm ²	Metalograficznie stwierdzona głębokość reakcji mm
°C	godz.		
1870	2	12,7	0,5
1980	2	18	0,75
1980	4	25	1,0
2090	2	27	1,15
2150	2	40	1,5

Po azotowaniu w temperaturze 1870°C wyprodukowane narzędzie nie dało zadawalających wyników przy skrawaniu stali, zarówno przy małej jak i przy dużej szybkości. Po azotowaniu przez dwie godziny w temperaturze 1980°C narzędzie z tego stopu skrawało stal z szybkością 230 m/min, wykazując równomierną ścieralność ostrza, równą 0,1 mm po skrojeniu 33 cm³ stali, a przy szybkości 30 m/min narzędzie wykazało poprawę własności tnących. Po azotowaniu przez 2 godziny w temperaturze poważnie przekraczającej 1980°C narzędzie z tego stopu wykazywało niską równomierną ścieralność przy szybkości 230 m/min, lecz stwierdzono jednocześnie tendencję do tworzenia się odprysków i wyszczerbień na czołowej krawędzi. Powyższa skłonność do wyszczerbień występuje jeszcze bardziej wyraźnie przy niższych szybkościach.

Po azotowaniu tego stopu w temperaturze od 2090°C do 2150°C narzędzie tnące wykazywało przy skrawaniu poważne wyszczerbienia, a przy małych szybkościach całkowicie zawiodło.

Jak widać z powyższego stop ten jest bardzo wrażliwy na sposób azotowania, niemniej jednak przy właściwej obróbce można zeń otrzymać użyteczne narzędzia do skrawania.

Stwierdzono, że przy stopach zawierających większe ilości wolframu, granice azotowania, w których otrzymuje się dobre własności, pod względem temperatury i czasu są znacznie szersze. Ta cecha ma znaczenie nie tylko pod względem kontroli procesu azotowania, lecz pozwala również na używanie materiałów według niniejszego wynalazku do całego szeregu różnych sposobów skrawania metali przy małej ścieralności narzędzia.

Doświadczenia wykazały, że jeśli w stopie Nb-20W-30Ti zmniejszyć zawartość wolframu poniżej pewnej granicy lub zbyt zwiększyć zawartość tytanu to jakość otrzymywanych stopów stopniowo się pogarsza.

Na przykład stop Nb-50Ti-20W azotowany w temperaturze 1870°C lub 1980°C nie odpowiada wymaganiom zarówno przy małych jak i dużych szybkościach skrawania, w przypadku gdy stop zawiera więcej tytanu niż niobu. Stop Nb-29Ti-1W azotowany przez 1 godzinę w temperaturze 1980°C skrawa dobrze stal przy szybkości 230 m/min, lecz

zawodzi wskutek wyszczerbiania się przy szybkości 30 m/min. Stop taki powinien zawierać co najmniej 2% wolframu.

Stop Nb-40W-20Ti wymaga dla uzyskania odpowiednich własności pewnego minimum azotowania. Stop ten można bardzo głęboko azotować i otrzymane w ten sposób narzędzia zachowują swą przydatność do skrawania zarówno przy małych jak i dużych szybkościach skrawania.

Narzędzia otrzymane przez azotowanie zarówno przy 1980°C jak i przy 2150° wykazały doskonałą zdolność skrawania i niską ścieralność przy szybkości 230 m/min. i nie wykazały lokalnych uszkodzeń ani też kruchości przy szybkości 30 m/min.

Poniżej zamieszczono wyniki badań stopu Nb-40W-20Ti.

Sposób azotowania		Głębokość reakcji mm	Średnia ścieralność narzędzi przy szybkości	
°C	godz.		30 m/min	230 m/min.
1980	2	0,4	0,1 mm (33 cm ³)	125 mm (62 cm ³)
2150	4	1,5	0,075 mm (33 cm ³)	0,2 mm (206 cm ³)

A zatem choć stop ten wykazuje poważne różnice w zasięgu reakcji, to jednak w każdym przypadku wykazuje on odpowiednie własności pod względem zdolności skrawania.

Wyraźną i istotną różnicę własności tych narzędzi skrawających podaje poniższe porównanie rozkładu mikrotwardości w obu tych materiałach podaną poniżej:

Mikrotwardość (DPN obciążenie 200 g)

Odległość od powierzchni w mm	Sposób azotowania	
	1980°C 2 godz.	2150°C 4 godz.
0,013	1380	2000
0,025	1360	1500
0,05	830	1210
0,1	860	1150
0,2	600	890

Jak widać z powyższego stop azotowany przez 2 godziny w temperaturze 1980°C miał umiarkowaną twardość, zbliżoną do twardości narzędzi ze spiekanego węgliku wolframu sięgającą niespełna 0,05 mm w głąb powierzchni, podczas gdy materiał azotowany w wyższej temperaturze wykazał znacznie większą i głębiej sięgającą twardość.

W tym stopie poważne znaczenie ma fakt, że może on wykazywać poważne różnice w rozkładzie twardości przy zachowaniu dobrych zdolności skrawania.

Stopy zawierające znaczne ilości niobu wymagają, dla uzyskania po azotowaniu odpowiedniej zdolności skrawania, określonych ilości wolframu

i tytanu. Stop Nb-10W-10Ti po azotowaniu daje materiał mający dobrą zdolność skrawania przy szybkości 230 m/min., ale przy szybkości 30 m/min. własności jego z tego powodu są nienajlepsze, jak również ze względu na dużą zawartość niobu nie zaliczamy go do materiałów szczególnie dobrych.

Stop Nb-30W-STi po azotowaniu przez 2 godziny w temperaturze 1980°C wykazuje bardzo dobrą zdolność skrawania zarówno przy niskiej jak i przy wysokiej szybkości.

Jeśli jednak obniżyć zawartość tytanu jak np. w stopie Nb-38W-2Ti to zdolność skrawania zarówno przy szybkości 30 jak i przy 230 m/min. nieco się pogarsza.

Stopy leżące w granicach szczególnie dobrych materiałów po azotowaniu nadają się do wyrobu przedmiotów o wysokiej odporności na ścieranie i do narzędzi skrawających. Materiały te są w wysokim stopniu odporne na tworzenie się kraterów (lokalne wytapianie się lub wykruszanie). Tworzenie się kraterów przy badaniu w zastrzonych warunkach to jest przy wysokiej szybkości skrawania i dużym obciążeniu może doprowadzić do szybkiego zniszczenia narzędzia.

Odporność na tworzenie się kraterów w materiałach według niniejszego wynalazku może być zapewniona przez odpowiedni dobór stopu i głębsze azotowanie w celu otrzymania większej twardości zewnętrznych warstw materiału.

Stwierdzono, że po azotowaniu przez 2 godziny w temperaturze 1980°C stopów należących do układu Nb-W-Ti w wypadku szczególnie dobrych materiałów i materiałów o podwyższonej zawartości wolframu otrzymuje się doskonale narzędzia skrawające. Dla stopów zawierających duże ilości niobu lub stopów o stosunkowo małej zawartości wolframu na ogół jest wskazane stosowanie niższych temperatur i/lub krótszego czasu azotowania.

Układ Nb-Mo-Ti (Niob—Molibden—Tytan) pod względem azotowania, według niniejszego zgłoszenia, jest porównywalny z układem Nb-W-Ti z tą zasadniczą różnicą, że w poprzednim układzie zawartość niobu jest nieco mniejsza (20% do 85%) w porównaniu do układu Nb-W-Ti (10% do 85%), a maksymalna użyteczna zawartość molibdenu jest trochę mniejsza od zawartości wolframu (60% Mo w porównaniu do 80% W). Za wyjątkiem tych niewielkich różnic w składzie te dwa układy stopów z punktu widzenia niniejszego wynalazku są w zasadzie identyczne, podobnie jak wszystkie układy podane w niniejszym zgłoszeniu, a ich własności i wyniki badań przydatności są porównywalne.

W rzeczywistości jak jest to niżej podane wolfram może być w pewnych granicach zastępowany molibdenem i odwrotnie lub oba te metale można włączyć do podstawowego stopu.

Szereg przykładów z tego układu stopów wraz z temperaturą i czasem azotowania jest podany w tablicy 1 a wyniki badania zdolności skrawania są podane graficznie na fig. 2.

Stopy zawarte w granicach wieloboku utworzonego przez linię A B C D E F A (fig. 1) zawierają wszystkie azotowane materiały według wynalazku

składające się z niobu, molibdenu i tytanu, które odpowiadają podanym wyżej wymaganiom.

Przykłady dwuskładnikowych azotowanych stopów niobu z tytanem podane są w tablicy 1 i wszystkie te stopy nie odpowiadają postawionym wymaganiom. Zestaw ten obejmuje zakres od czystego niobu do stopu 80% Nb-20% Ti azotowanych przez 2 godziny w temperaturze od 1760°C do 2090°C.

Z danych tych wynika, że zawartość molibdenu i/lub wolframu jest konieczna dla otrzymania użytecznych azotowanych stopów zawierających jako pozostałe zasadnicze składniki niob i tytan.

Wyniki te wykazujące konieczność dodania molibdenu i/lub wolframu do układu Nb-Ti mogą być związane z rozkładem mikrotwardości w strukturze azotowanych stopów według wynalazku. Jak podano wyżej, jedną z ważnych cech materiałów według wynalazku jest fakt, że łączą one bardzo wysoką twardość powierzchniową z właściwą gradacją tej twardości w miarę posuwania się w głąb materiału.

Fig. 8 — przedstawia wykres rozkładu mikrotwardości paru stopów należących do układu Nb-Mo-Ti azotowanych przy 1980°C przez 2 godzin. Z wykresu tego wynika że najlepszy z trzech na nim przedstawionych stopów a mianowicie Nb-30Ti-20Mo ma wysoką twardość powierzchniową, (powyżej 1500 DPN), która równomiernie się zmniejsza proporcjonalnie do odległości od powierzchni.

Stop Nb-35Ti-7Mo wykazuje podobnie wysoką twardość powierzchniową i w pewnym stopniu podobne nachylenie krzywej, co wykazuje, że w tym przypadku rozkład mikrotwardości w głąb materiału jest właściwy. Stop dwuskładnikowy (60 Nb-40Ti) wykazuje niską twardość na głębokości ~0,026 mm poniżej powierzchni. Wprawdzie jego zewnętrzna warstwa ma bardzo dużą twardość, lecz nagły spadek twardości między warstwą zewnętrzną i wnętrzem materiału powoduje jego kruchość co uniemożliwia pomiar twardości.

Liczne przykłady układu Tantal—Wolfram—Tytan wraz z czasem i temperaturą azotowania podane są w tablicy 1, a wyniki badania zdolności skrawania są podane graficznie na fig. 3.

Podobnie jak w poprzednio opisanych układach stopów materiały zawarte w obrębie wieloboku utworzonego przez linie A B C D E F A (fig. 3) obejmują wszystkie azotowane stopy tantalu, wolframu i tytanu według wynalazku, które odpowiadają podanym wyżej wymaganiom.

Szczególnie korzystne stopy układu Ta-Ti-W mieszczą się w wieloboku utworzonym przez linie H I J K H na fig. 3.

Dla otrzymania korzystnych stopów stosunek zawartości tantalu do tytanu, podobnie jak w opisanych trójskładnikowych stopach niobu powinien być większy od jedności. Z tablicy 1 widać, że stop Ta-20W-50Ti azotowany przez 2 godziny w temperaturze 1980°C nie odpowiadał wymaganiom przy obu szybkościach skrawania.

Stwierdzono, że azotowanie przez 2 godziny w temperaturze 1980°C szczególnie dobrych materiałów oraz stopów zawierających wyższą za-

wartość wolframu daje doskonałe narzędzia do skrawania. Dla stopów o dużej zawartości tantalu lub stopów o stosunkowo małej zawartości wolframu wskazane jest stosowanie niższej temperatury i/lub krótszego czasu azotowania.

Układ Tantal—Molibden—Tytan azotowanych stopów jest pod względem przydatności porównywalny z opisanym poprzednio układem tantal — wolfram — tytan, oraz do trójskładnikowych stopów zawierających niob, w których część lub całość wolframu może być zastąpiona molibdenem bez zmiany zasadniczych własności.

Jedną różnicą pod względem składu jest ograniczenie zawartości molibdenu w stopach do 50% podczas gdy zawartość wolframu może dochodzić do 80%.

Liczne przykłady układu Ta-Mo-Ti wraz z temperaturą i czasem azotowania są podane w tablicy 1 a wyniki badania na zdolność skrawania podane są graficznie na fig. 4.

Stopy mieszczące się w obrębie wieloboku utworzonego przez linie A B C D E F A na fig. 4 obejmują wszystkie azotowane materiały odpowiadające podstawionym wyżej wymaganiom. Szczególnie korzystne stopy układu Ta-Mo-Ti mieszczą się we wewnętrznym wieloboku ograniczonym liniami H I J K L H na fig. 4.

Stwierdzono, że stopy układu Ta-Mo-Ti po azotowaniu przez 2 godziny w temperaturze 1980°C w wypadku naszych specjalnie dobrych materiałów dają doskonałe narzędzia skrawające. Dla stopów o dużej zawartości tantalu lub stopów o stosunkowo małej zawartości molibdenu wskazane jest na ogół stosowanie niższej temperatury i/lub krótszego czasu azotowania.

Liczne przykłady stopów układu V-Mo-Ti (wanad—Molibden—Tytan) wraz z czasem i temperaturą azotowania są podane w tablicy 1, a wyniki badania zdolności skrawania podane są graficznie na fig. 6.

Podobnie jak w wyżej opisanych układach, stopy mieszczące się w obrębie wieloboku utworzonego przez linie A B C D E F A na fig. 6 obejmują wszystkie stopy azotowane wanadu z molibdenem i tytanem, które odpowiadają podanym wyżej wymaganiom. Najkorzystniejsze składy stopów do wyrobu narzędzi skrawających mieszczą się wewnątrz wieloboku ograniczonego liniami H I J K F H na fig. 6.

Stwierdzono, że w tym układzie można w szerokich granicach zmieniać zawartość wanadu pod warunkiem utrzymania w stopie odpowiedniego stosunku zawartości tytanu do molibdenu. Ogólnie biorąc, jak wynika to z fig. 6 obniżenie stosunku zawartości Ti/Mo powoduje wzrost wytrzymałości azotowanych stopów, a ponadto stwierdzono, że azotowanie może być przeprowadzane w szerokich granicach temperatur przy zachowaniu dobrej zdolności skrawania hartowanej stali, zarówno przy niskich jak i wysokich szybkościach.

Jeśli zawartość molibdenu w stopach V-Mo-Ti jest wysoka w porównaniu do zawartości tytanu to zdolność azotowania tych stopów zmniejsza się i nie można otrzymać dostatecznej twardości

powierzchni, wymaganej do skrawania z szybkością 230 m/min. Z tego powodu stop V-72Mo-STi- nie jest objęty zakresem niniejszego wynalazku.

Stwierdzono, że ze stopów układu V-Mo-Ti po azotowaniu przez 2 do 4 godzin w temperaturze od 1540°C do 1760°C otrzymuje się doskonałe narzędzia skrawające.

Przykłady stopów z układu V-W-Ti (Wanad-Wolfram-Tytan) wraz z czasem i temperaturą azotowania są podane w tablicy 1, a wyniki badań zdolności skrawania są przedstawione graficznie na fig. 5.

Podobnie jak w poprzednio opisanych układach stopy mieszczące się w obrębie wieloboku utworzonego przez linię A B C D E F C A na fig. 5 obejmują wszystkie azotowane stopy niobu z wolframem i tytanem, które odpowiadają ustalonym przez nas wymaganiom.

Skład szczególnie dobrych stopów V-W-Ti mieści się w granicach wewnętrznego wieloboku utworzonego przez linię H I J K L H na fig. 5. Omawiane tu stopy wanadu można na ogół azotować w trochę niższych temperaturach niż odpowiadające im stopy niobu lub tantal, a ponadto wysoką zdolność skrawania można łatwiej uzyskać w stopach zawierających wanad przy stosunkowo niskich temperaturach azotowania nawet przy materiałach zawierających dużą ilość wolframu. Układy trójskładnikowe stopów wanadu po azotowaniu ich przez dwie godziny w temperaturze od 1540°C do 1650°C dają użyteczne narzędzia do skrawania.

Stopy zawierające dużą ilość wanadu lub też stosunkowo małą ilość wolframu należy na ogół azotować w niższej temperaturze i/lub przez krótszy okres czasu.

Stopy zawierające większą ilość wolframu i nie należące do szczególnie dobrych materiałów, po azotowaniu ich przez 2 godziny w temperaturze 1760°C wykazały dobrą zdolność skrawania.

Typowe przykłady stopów wieloskładnikowych, objętych zakresem niniejszego wynalazku, sposób azotowania i wyniki badań zdolności skrawania stali R_c 43-45 są podane w tablicy 2.

Tablica 2

Skład stopu w % ciężarowych	Sposób azotowania		Wynik badania zdolności skrawania przy szybkości	
	°C	godz.	230 m/min	30 m/min
1	2	3	4	5
35Nb-35Ta-10Mo-20Ti	1980	2	P'	P'
30Nb-30Ta-10Mo-10W- -20Ti	1980	2	P'	P'
50Nb-12, 5Mo-12, 5W- -25Ti	1980	2	P'	P'

1	2	3	4	5
52, 4Ta-12, 5Mo-12, 5W-22, 5Ti	1980	2	P'	P'
30Nb-20V-10Mo-40Ti	1650	4	P'	P'
29Nb-39V-8Mo-24Ti	1425	2	P'	P'
37Nb-30V-8Mo-25Ti	1425	2	P'	P'
37Nb-30V-8Mo-25Ti	1425	6	P'	P'
13Nb-25Ta-34V-7Mo- -21Ti	1425	2	P'	P'
53Ta-22V-7Mo-18Ti	1425	2	P'	P'
18Nb-36Ta-10V-18Mo- -18Ti	1760	2	P'	P'
12V-42Ta-26Mo-20Ti	1870	2	P'	P'
25Nb-25Ta-25V-15Ta- -5W-5Mo	1650	2	P'	P'

W tablicy 2 użyto tych samych oznaczeń co w tablicy 1.

Przy stosowaniu wieloskładnikowych stopów według wynalazku należy zachowywać pewne proporcje składników i w niektórych wypadkach używać wzorów określających czy dany stop będzie odpowiadał postawionym w niniejszym opisie wymaganiom.

W niniejszym opisie następujące litery oznaczają poniżej podane stosunki poszczególnych metali:

$$A = \frac{\text{Nb}}{\text{Nb} + \text{Ta} + \text{V}}$$

to jest stosunek zawartości niobu do całkowitej zawartości niobu, tantal, i wanadu;

$$B = \frac{\text{Ta}}{\text{Nb} + \text{Ta} + \text{V}} ; C = \frac{\text{V}}{\text{Nb} + \text{Ta} + \text{V}} ;$$

$$D = \frac{\text{Mo}}{\text{Mo} + \text{W}} ; E = \frac{\text{W}}{\text{Mo} + \text{W}}$$

Jeżeli w stopie niniejszego układu jest zawarty więcej niż jeden metal z grupy niobu, tantal i wanadu to całkowita zawartość tych metali w procentach ciężarowych powinna być równa lub mniejsza od sumy:

$$85 \cdot A + 88 \cdot B + 90 \cdot C$$

a minimalna ich zawartość przy obecności wolframu i/lub molibdenu powinna być równa lub większa od sumy: $A + B + 10E + 25D + 15C$.

Ponadto jeśli stop zawiera więcej niż jeden metal z grupy niobu, tantal i wanadu, najwyższa dopuszczalna zawartość tytanu w układzie stopów powinna być równa lub mniejsza od zawartości wynikającej ze wzoru $45/A + C + 35B$ a stosunek zawartości tych metali do zawartości tytanu powinien być większy od stosunku wynikającego ze wzoru: $A + B + 0,66C$.

Ponadto jeśli stop 1 zawiera wolfram i molibden maksymalna ich zawartość wynika ze wzoru:

$$60/A + C + D + 50B + D + 80E;$$

Poza tym, jeżeli z metali grupy A użyć jedynie niobu a w stopie występuje molibden i wolfram,

minimalna zawartość niobu wynika ze wzoru: $10E + 20D$.

Powyższe obliczenia są potrzebne jedynie w wypadku, gdy zawartość metali jest bliska wartości granicznej i tylko przy stopach wieloskładnikowych.

Przydatność jednego z wyżej omówionych stopów wieloskładnikowych 37Nb-30V-8Mo-25Ti można łatwo ocenić na podstawie poniższych danych:

Sposób azotowania		Przyrost ciężaru (mg/cm ²)	Średnia ścieralność			
°C	godziny		30 m/min.	Ścieralność (mm)	230 (mm) Obi. skr. materiału cm ³	Ścieralność (mm)
1540	2	11,3	15,0	0,1	33,0	0,075
			33,0	0,175	54,0	0,1
1540	4	17,0	26,0	0,1	42,5	0,125
			56,5	0,15	9,0	0,15

Stopy zawierające różne zestawy tych składników odpowiadające w ogólnych ilościach szczególnie dobrym stopom trójskładnikowym wykazują również szczególnie dobre własności w układach wieloskładnikowych. Szereg tych szczególnie dobrych stopów wieloskładnikowych podano w tabelicy 2.

Grupa azotowanych materiałów, wykazująca zdolność skrawania stali (Rc 43—45) ze znacznie większą szybkością to azotowane stopy zawierające co najmniej 74% metali: niobu, tantalu i/lub wanadu oraz tytan, molibden i/lub wolfram.

Stopy te po azotowaniu mają własności zbliżone do materiałów ceramicznych. Nadają się one nie tylko do skrawania przy dużych szybkościach ale i do innych celów, gdzie jest wymagana duża odporność na ścieranie.

Z układu niob-wolfram-tytan (fig. 1 — materiały wykazujące zdolność skrawania przy dużych szybkościach mieszczą się w wieloboku ograniczonym linią M B C N M.

Z układu niob-molibden-tytan (fig. 2) takie użyteczne szybko tnące materiały mieszczą się w obrębie wieloboku utworzonego przez linię M E F N M.

W układzie tantal-wolfram-tytan (fig. 3) materiały szybko tnące mieszczą się w obrębie wieloboku utworzonego przez linię M D E N M.

W układzie tantal-molibden-tytan (fig. 4) materiały szybko tnące mieszczą się w obrębie wieloboku ograniczonego linią M D E N E.

W układzie wanad-wolfram-tytan (fig. 5) materiały szybko tnące mieszczą się w obrębie wieloboku utworzonego przez linię M E F N M.

W układzie wanad-molibden-tytan (fig. 6) materiały szybko tnące mieszczą się w obrębie wieloboku utworzonego przez linię M D E N M.

Stopy według wynalazku mogą być azotowane przez co uzyskują nadzwyczaj dobre własności według opisanych wyżej wyników badań. Jest zrozumi-

niale, że stopy te można formować za pomocą różnych technik jak odlewanie, tradycyjną obróbkę metali, nakładanie powłok i okładzin, prasowanie proszków itp.

Przydatność do bezpośredniej obróbki na zimno lub gorąco i kowalność materiału pozwala na obróbki odpowiednich części przed ich azotowaniem. Duży asortyment stopów nadających się do azotowania jest bardzo korzystny dla przemysłu.

Jak już poprzednio podano niektóre z badanych stopów były przed azotowaniem walcowane na zimno lub gorąco na blachy. Wszystkie te materiały wykazywały twardość nie mniejszą niż 400 jednostek DPN (mierzoną ostrosłupem diamentowym) co w przybliżeniu odpowiada 70 jednostkom według skali A. Rockwella w stanie odlewu niewalcowanym.

Stwierdzono, że materiały mieszczące się w obrębie przydatnych stopów podanych na fig. 1 do 6 i wykazujące stosunek zawartości Ti/Mo lub W większy od jedności odpowiadające tym wymaganiom, a poza tym są łatwo obrabialne.

W układzie niob-wolfram-tytan (fig. 1) takie szczególnie dobrze obrabialne materiały mieszczą się w wieloboku utworzonym przez linię P Q F A P.

W stopach opartych na bazie niobu i tytanu, jak widać to z fig. 2 molibden można zastąpić wolframem, jak to ma miejsce w układzie podanym na fig. 1. Te łatwo obrabialne stopy niobu z molibdenem i tytanem mieszczą się w wieloboku P Q B C D F.

Łatwo obrabialne stopy układu tantal-wolfram-tytan są podane na fig. 3. Mieszczą się one w obrębie wieloboku ograniczonym linią P Q B C D P. Łatwo obrabialne stopy na bazie tantalu i tytanu z dodatkiem molibdenu są podane na fig. 4. Mieszczą się one w obrębie wieloboku ograniczonego linią P Q B C D P.

Na fig. 5 łatwo obrabialne stopy mieszczą się w obrębie wieloboku P Q C D E P. W układzie stopów V-Mo-Ti przedstawionym na fig. 6 łatwo obrabialne stopy mieszczą się w obrębie wieloboku P Q B C D P.

W łatwo obrabialnych stopach według niniejszego wynalazku ma zasadnicze znaczenie stosunek zawartości tytanu do molibdenu i/lub wolframu równy lub większy od jedności. Widać to po przebiegu linii PQ na wszystkich wykresach. W tym układzie łatwo obrabialnych stopów mieści się specjalnie pożądana grupa stopów, które są nie tylko łatwo obrabialne ale odznaczają się szczególnie dobrą zdolnością skrawania. Materiały te mają poważne znaczenie dla przemysłu.

W układzie Nb-W-Ti (fig. 1) materiały te mieszczą się w obrębie wieloboku R S I J R. Takie szczególnie dobre materiały z układu Nb-Mo-Ti mieszczą się w obrębie wieloboku R S I J R na fig. 2, przy czym stosunek zawartości tytanu do molibdenu i/lub wolframu jest równy lub większy od jedności.

W układzie Ta-W-Ti te szczególnie dobre trójskładnikowe stopy mieszczą się w wieloboku R S I J R na fig. 3. W układzie Ta/Mo-Ti takie szczególnie dobre, trójskładnikowe stopy mieszczą się w wieloboku R S I J R na fig. 4.

W układzie V-W-Ti takie szczególnie dobre stopy mieszczą się w wieloboku R S I J R na fig. 5. W składzie V/Mo-Ti mieszczą się one w wieloboku J R I J na fig. 6.

Materiały te mogą być łatwo wyrabiane zarówno w postaci prętów jak i na przykład w postaci proszków do prasowania. Przydatność tych azotowanych stopów do wyrobu narzędzi szybko tnących do obróbki hartowanej stali została już opisana powyżej. Na przykład wiele azotowanych stopów według wynalazku skrawa 33 cm³ stopu na bazie kobaltu z szybkością 120 m/min przy niskiej ścieralności podczas, gdy spiekane węgliki zawiodą w tych warunkach. Powyżej opisane badania dowiodły, że materiały te wykazują nadzwyczaj dobrą odporność na ścieranie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Azotowane stopy metali odpornych na ścieranie o bardzo dobrych właściwościach skrawających i wyjątkowo dużej odporności na ścieranie przeznaczone do azotowania, charakteryzujące się po azotowaniu zmniejszającą się ilością przedyfundowanego azotu w miarę zwiększania się odległości od powierzchni w głąb materiału i zawierające po tej obróbce utwardzającej co najmniej 1 miligram azotu na 1 cm² powierzchni azotowanej oraz zawierające przynajmniej po jednym metalu z grup A, B i C, gdzie grupa A obejmuje niob, tantal i wanad, grupa B tytan ewentualnie zastąpiony częściowo cyrkonem w ilości do 3% całkowitej zawartości tytanu a grupa C molibden i wolfram, **znamiennie tym**, że maksymalna zawartość składników grupy A jest określona wyrażeniem 85 (stosunek A) + 88 (stosunek B) + 90 (stosunek C); a minimalna zawartość składników grupy A wynosi: 20% gdy stop zawiera tylko niob, tytan i molibden i jest określona wyrażeniem 10 (stosunek E) + 20 (stosunek D), gdy stop zawiera tylko niob, tytan, molibden i wolfram; i jest zgodna z wyrażeniem 20 (stosunek A) + 25 (stosunek B) + 15 (stosunek C), gdy stop zawiera więcej niż jeden metal z grupy A i ponadto tytan i tylko molibden z grupy C; a we wszystkich innych przypadkach

jest określona wyrażeniem [(stosunek A) + (stosunek B)] × [10 (stosunek E) + 25 (stosunek D)] + + 15 (stosunek C); oraz tym, że maksymalna zawartość grupy B jest określona wyrażeniem 45 [(stosunek A) + (stosunek C)] + 35 (stosunek B) a minimalna zawartość tej grupy wynosi 1%; a maksymalna zawartość grupy C jest określona przez 60 [(stosunek A) + (stosunek C)] (stosunek D) + 50 (stosunek B) (stosunek D) + 80 (stosunek E) a minimalna zawartość tej grupy wynosi 2%; a ponadto stosunek zawartości grupy A do grupy B jest większy lub równy (stosunek A) + + (stosunek B) + 0,66 (stosunek C) : 1, przy czym wszystkie te zawartości są wyrażone w procentach wagowych zaś

$$\text{stosunek A} = \frac{\text{Nb}}{\text{Nb} + \text{Ta} + \text{V}}$$

$$\text{stosunek B} = \frac{\text{Ta}}{\text{Nb} + \text{Ta} + \text{V}}$$

$$\text{stosunek C} = \frac{\text{V}}{\text{Nb} + \text{Ta} + \text{V}}$$

$$\text{stosunek D} = \frac{\text{Mo}}{\text{Mo} + \text{W}}$$

$$\text{stosunek E} = \frac{\text{W}}{\text{Mo} + \text{W}}$$

2. Stop według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się głównie z niobu, wolframu i tytanu, a zawartość tych metali wynosi od około 10% do 85% niobu; od około 2% do 80% wolframu; od około 1% do 45% tytanu.

3. Stop według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się głównie z niobu, molibdenu i tantalu, a zawartość tych metali wynosi od około 20% do 85% niobu; od około 2% do 60% molibdenu; od około 1% do 45% tytanu.

4. Stop według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się głównie z niobu, wolframu i tytanu, a zawartość tych metali wynosi od około 43% do 75% niobu; od 10% do 29% wolframu; od 12,5% do 33,5% tytanu, przy czym stosunek zawartości tytanu do wolframu jest większy niż 1.

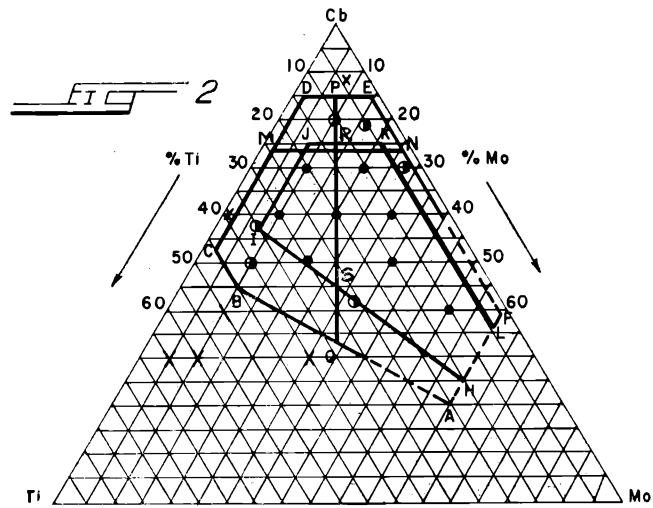
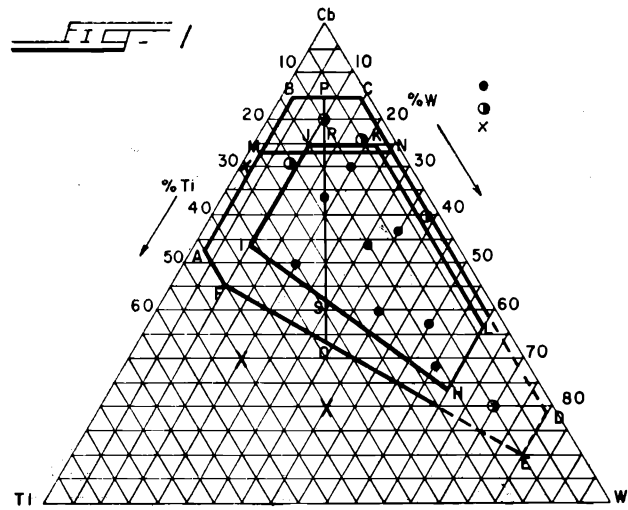


FIG. 3

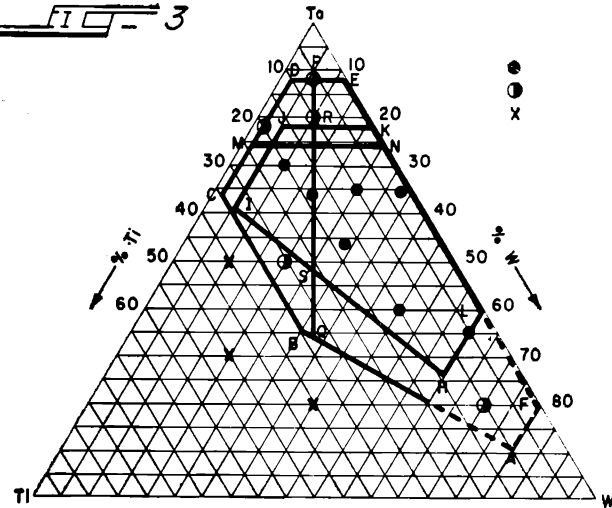
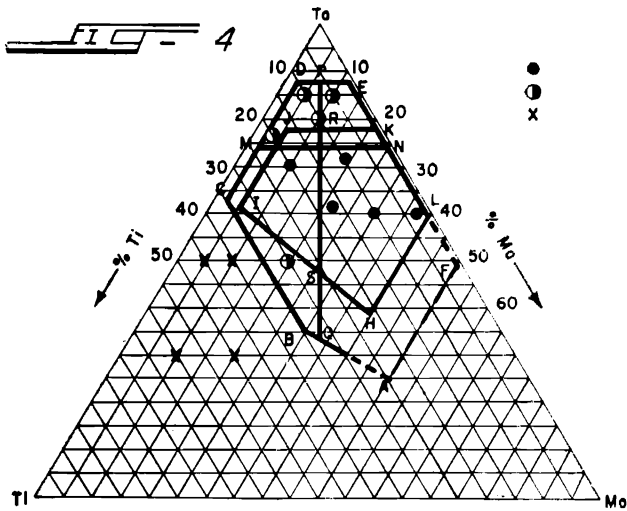


FIG. 4



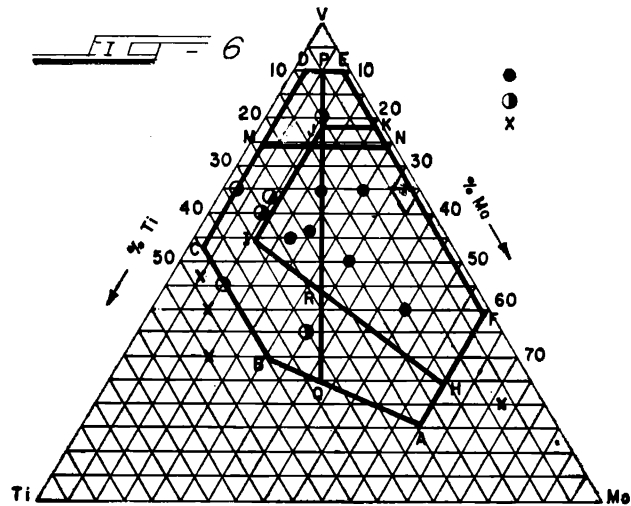
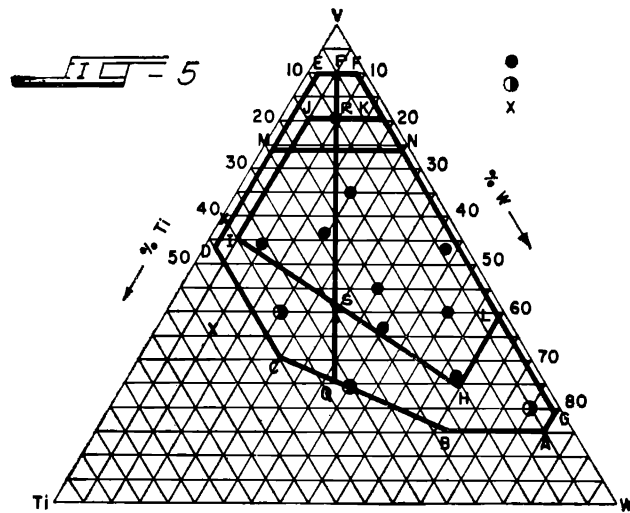


FIG. 7

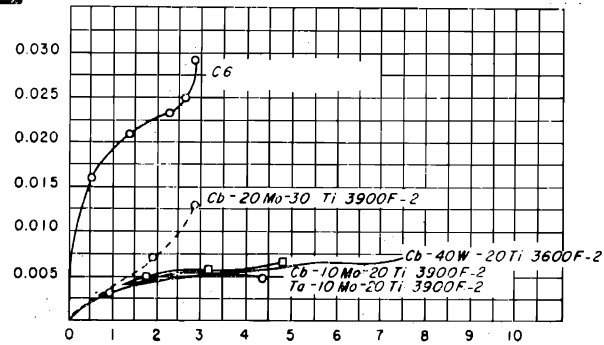


FIG. 8

