

**ГЕТЕРОГЕННІ ОКСИКАРБІДНІ ПОКРИТТЯ ЗА УЧАСТЮ ТИТАНУ ТА ХРОМУ НА СТАЛІ У8А ТА ТВЕРДОМУ СПЛАВІ ВК8**

*А.І. Дегула, аспірант;*

*В.Г. Хижняк, д-р техн. наук, професор;*

*Т.В. Лоскутова, канд. техн. наук, доцент;*

*Д.В. Лесечко, аспірант*

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ*

*Исследовано строение многокомпонентных диффузионных защитных покрытий при участии титана и хрома на стали У8А и твердом сплаве ВК8. Определены толщина полученных слоев, их фазовый состав и микротвердость. Показана возможность получения комплексных гетерогенных карбидных и карбооксидных покрытий на стальах и твердых сплавах.*

*Досліджено будову багатокомпонентних дифузійних захисних покриттів за участю титану та хрому на сталі У8А і твердому сплаві ВК8. Визначено товщину отриманих шарів їх фазовий склад та мікротвердість. Показано можливість отримання комплексних гетерогенних карбідних та карбооксидних покриттів на стальах і твердих сплавах.*

**ВСТУП**

Останніми роками знайшли широке застосування тугоплавкі сполуки, які як захисні покриття підвищують роботоздатність деталей машин, інструменту, оснащення в умовах тертя ковзання, кавітації, дії високих температур та агресивних середовищ [1-3]. До відомих можна віднести одно- та багатошарові покриття на основі карбідів, нітридів, боридів перехідних металів IV-VI груп періодичної системи, які отримують методами хімічного, фізичного осадження з газової фази та хіміко-термічної обробки [2,4-6].

Вибір раціонального типу покриття визначається умовами експлуатації певного виробу. При цьому повинні бути враховані такі властивості та характеристики матеріалу основи і покриття: міцність, твердість, коефіцієнти термічного розширення, жароміцність тощо. Відомо, що порядок розміщення в багатошарових покриттях таких сполук, як карбід TiC, нітрид TiN та оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, буде визначати перевагу певних властивостей та характеристик композиції. Наприклад, розміщення шарів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiN – TiC дає можливість отримати покриття з максимумом хімічної стабільності, стійкості до ямкоутворення при експлуатації різального інструмента; розміщення TiN - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiC забезпечує мінімальний коефіцієнт тертя покриття зі сталлю [2,7,8].

У свою чергу, вибір покриття та порядку розміщення окремих шарів визначається властивостями та характеристиками фазових складових. Відповідно до відомих результатів високу мікротвердість в покриттях має карбід титану TiC – 30 - 40 ГПа, мікротвердість нітриду титану TiN, оксиду Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – на рівні 20 ГПа, карбіду ванадію VC – 23 - 25 ГПа, карбіду цирконію ZrC – 26 - 28 ГПа, карбідів хрому Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> – 16 – 18 ГПа. З позиції термічної та хімічної стабільності найкращі характеристики мають оксиди. Так, вільна енергія утворення оксиду Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становить -1582,6 кДж/моль і -1360,7 кДж/моль відповідно при температурах 298 К і 1000 К. Для порівняння вільна енергія утворення у нітриду титану і карбіду титану -309,8 кДж/моль і -180,0 кДж/моль при 298 К [9].

У роботі [10] показана можливість отримання багатофазних матеріалів за участю оксидів металів з гетерогенною структурою шляхом електронно-променевого випаровування з двох незалежних джерел різних речовин, подальшим змішуванням парових потоків та конденсацією на підкладці. Таким чином, були отримані мікропористі матеріали за участю оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , градієнтні теплозахисні покриття на основі оксидів алюмінію, цирконію, магнію. Останні можуть бути перспективними як зносостійкі покриття.

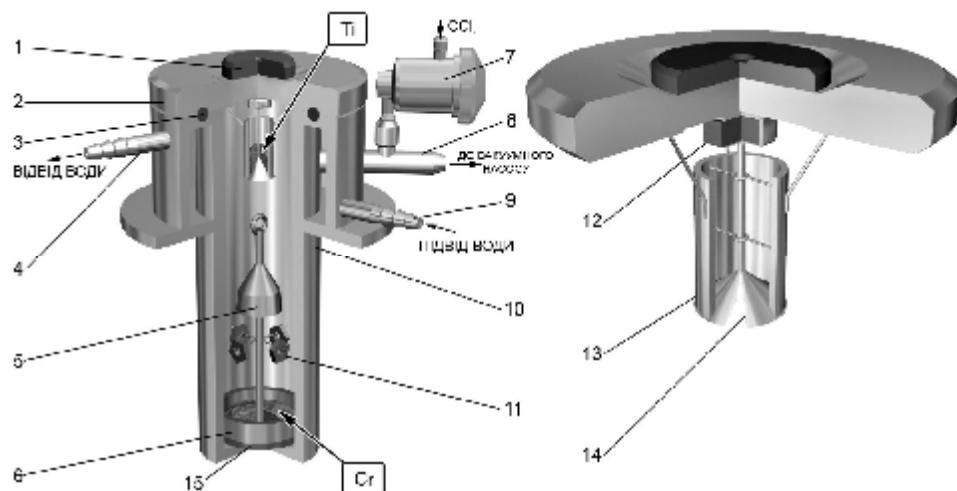
#### ПОСТАНОВКА ЗАВДАННЯ

Науково – технічна інформація щодо методів отримання структури, властивостей багатофазних гетерогенних дифузійних покриттів за участю оксидів та карбідів переходів металів IV-VI груп періодичної системи має обмежений характер [6,11, 12].

Таким чином, метою запропонованої роботи є встановлення можливості утворення комплексних покриттів з гетерогенною структурою на сталі У8А та твердому сплаві ВК8 шляхом послідовної дифузійної металізації хромом і титаном у присутності кисню і дослідження їх структури та властивостей.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Покриття наносили на зразки з твердого сплаву ВК8 і сталі У8А. Як вихідні реагенти застосовували порошки хрому і титану, чотирихлористий вуглець та деревне вугілля. Для реалізації процесу була використана оригінальна установка на базі лабораторної шахтної електропечі опору з герметичною металевою камерою (рис.1).



*Рисунок 1 - Водоохолоджувана герметична камера (ретортка)*  
1-магніт; 2-кришка; 3-ущільнення; 4-патрубок для відведення води; 5-екран;  
6-чашка; 7-вакуумний кран; 8-патрубок для відкачування повітря; 9-патрубок  
для підведення води; 10-водоохолоджуваний кожух; 11-зразки; 12-магніт;  
13-стакан; 14-конусний затвор; 15-графітове дно

Через вакуумний кран 7 у робочій простір вводився  $\text{CCl}_4$ , який, взаємодіючи з порошками переходів металів, утворював хлориди. Процес хромування тривав протягом 2-2,5 годин при постійній температурі. Через вакуумний кран вводилася певна експериментально підібрана кількість повітря. Після закінчення процесу хромування, відкривається магнітний конусний затвор 14 і в реакційне середовище

вводять порошок титану. Процес титанування тривав протягом 2–3 годин.

Результати пошарового рентгеноструктурного аналізу покріттів на сталі У8А та твердому сплаві ВК8 наведені в таблиці 1.

*Таблиця 1 - Фазовий склад та характеристики покріттів на сталі У8А та твердому сплаві ВК8*

Вид обробки, $t$ °C, час насичення	Марка сплаву	Фазовий склад	Період кристалічної гратки, нм	Товщина шару, мкм	Мікро- твердість, ГПа (навантаження 50 грам)
Титанування 1050°C 3 години	Сталь У8А	TiC	$a=0,4333$	17,5	35,8
	ВК8	CoTi	-	1,0	-
		TiC	$a=0,4323$	5,5	37,5
Хромотитанування за участю кисню 1050°C 3,5 години	Сталь У8А	TiC	$a=0,4315$	5,0	35,5
		$Me_2O_3$	$a=0,4981$ $c=1,3647$	13,5	17,5-21,5
		$Cr_{23}C_6$	$a=1,0669$		
		$Cr_7C_3$	$a=0,6968$ $b=1,2173$ $c=0,4515$	7,5	16,0
	ВК8	$Fe_2Ti$	$a=0,4791$ $c=0,7805$	1,0	-
		TiC	$a=0,4310$	3,0	29,5
		$Me_2O_3$	$a=0,4998$ $c=1,3647$	12,0	17,0-20,5
		$Cr_{23}C_6$	$a=1,0639$		
		$Cr_7C_3$	$a=0,7007$ $b=1,2223$ $c=0,4528$	5,5	16,0

У поєднанні з методами пошарового мікрорентгеноспектрального, металографічного та дюрометричного аналізу встановлено наявність в дифузійному оксихромотитанованому шарі трьох зон. Безпосередньо на зовнішньому боці покріття розміщується зона інтерметаліду  $Fe_2Ti$  і карбіду титану TiC. Джерелом заліза, яке сконцентроване в основному на зовнішньому боці покріття, буде реторт. Періоди кристалічної гратки карбіду TiC в оксикарбідних покріттях на сталі У8А та твердому сплаві виявляються меншими за періоди гратки при звичайному титануванні. Це зумовлено в першу чергу нижчим вмістом вуглецю в карбідному покрітті [10,14]. Інша зона складається з двох фаз: карбіду хрому  $Cr_{23}C_6$  та складного оксиду  $Me_2O_3$ . До третьої зони входить карбід  $Cr_7C_3$ .

Мікроструктури покріттів на сталі У8А та твердому сплаві ВК8 наведені на рисунку 2. Металографічно покріття виявляються в вигляді світлої зони з чіткою границею розділу з основою. Більшу частину покріття займає зона з гетерогенною структурою. Зерна оксидів  $Me_2O_3$  темного кольору в більшості випадків мають чітко виражене огранювання, неправильну форму, витягнуті вздовж дифузійних потоків нормально до поверхні.

Як показали результати мікрорентгеноспектральних досліджень (рис. 3), оксиди біля границі з основою, які утворилися на етапі хромування, леговані титаном незначною мірою.

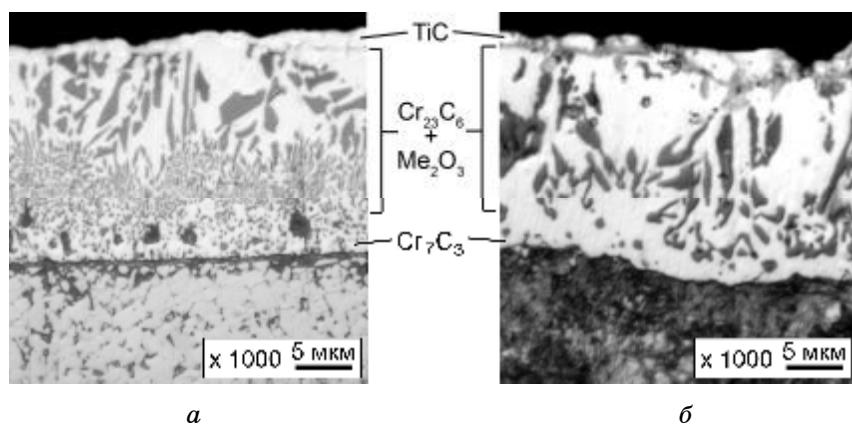


Рисунок 2 - Мікроструктура оксикарбідних покривтів:  
а – твердий сплав ВК8; б – сталь У8А; травник – 5% спиртовий розчин  $HNO_3$

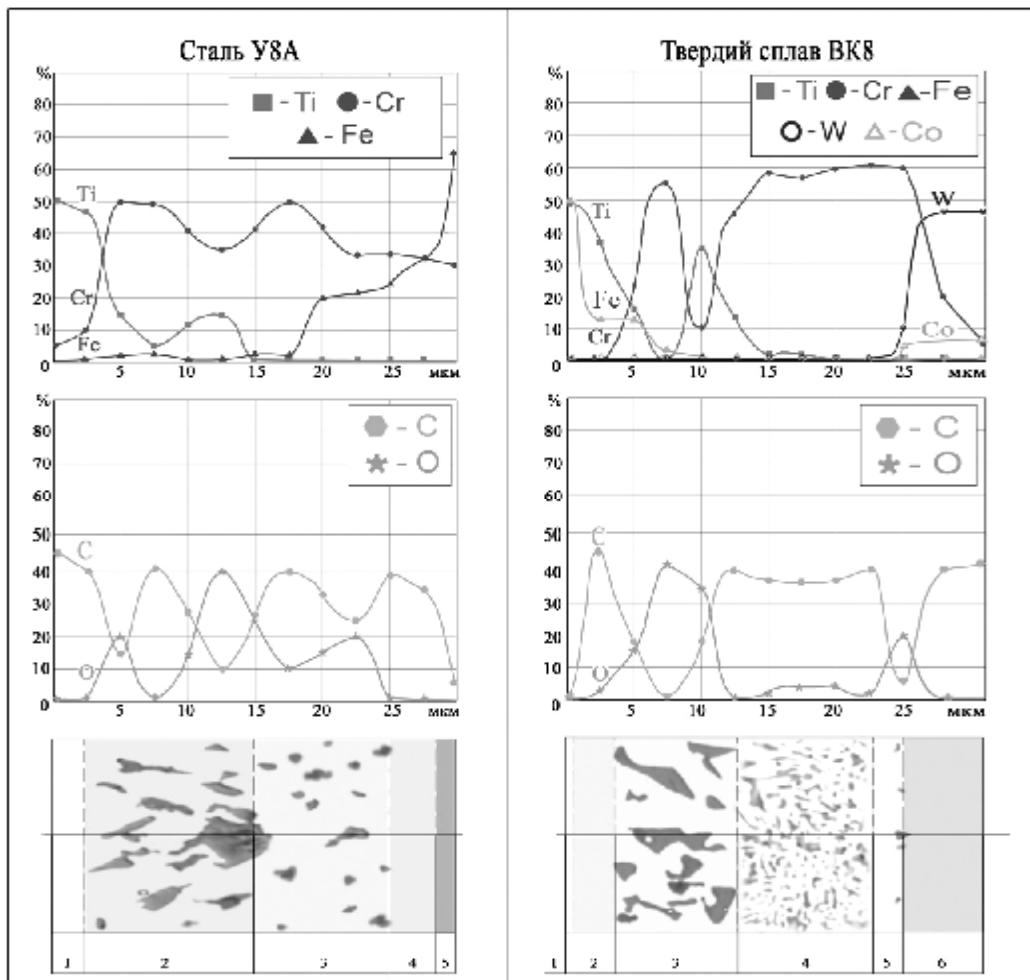


Рисунок 2 - Розподіл хімічних елементів за товщиною покриття на сталі У8А  
та твердому сплаві ВК8:  
\*- на сталі У8А 1-TiC; 2,3-  $Me_2O_3 + Cr_{23}C_6$ ; 4-  $Cr_7C_3$ .  
- на ВК8 1-FeTi; 2- TiC; 3,4-  $Me_2O_3 + Cr_{23}C_6$ ; 5-  $Cr_7C_3$

У той самий час, оксиди на зовнішньому боці покриття містять більше титану і значно менше кількість хрому. Хімічний склад оксидів та їх кількість в гетерогенній суміші «оксиди-карбіди хрому» впливає на мікротвердість окремих зон покриття. Так, мікротвердість гетерогенної зони для сталі У8А коливається в межах 17,5-21,5 ГПа, а для твердого сплаву ВК8 17,0-20,5 ГПа. Максимальну мікротвердість в дослідженіх покриттях мають шари на основі карбіду титану TiC – 29,5 - 35,5 ГПа.

Товщина покриттів, отриманих за прийнятих умов насичення, наведена в таблиці 1. Аналіз отриманих даних показав, що швидкість нанесення оксикарбідних покриттів більша за швидкість нанесення традиційних карбідних відповідно в 1,2 – 2,7 разу. Можна вважати, що причиною інтенсифікації насичення при запропонованому методі є участь в формуванні покриттів не тільки вуглецю, але й кисню. Це підтверджується присутністю в покриттях оксиду  $\text{Me}_2\text{O}_3$ , кількість якого в деяких зонах покриття досягає 40 – 50%.

## ВИСНОВКИ

1 Показана можливість отримання на сталі У8А і твердому сплаві ВК8 карбооксидних хромотитанових покриттів.

2 Особливістю будови покриттів є наявність шару з гетерогенною структурою, яка складається із карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  та оксидів металу  $\text{Me}_2\text{O}_3$ . Кількість оксиду змінюється за товщиною шару і може досягати 40 – 50%.

3 Встановлено що мікротвердість шару карбіду титану на даних покриттях становить 29,5-35,5 ГПа, шару  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  – 16,0 ГПа, гетерогенної зони змінюється в межах 17,0 – 21,5 ГПа.

## SUMMARY

### GTEROGEN OXYCARBID COVERAGES WITH ADDING TITAN AND CHROME ON STEEL У8А AND CARBOLOY BK8

*Degula A.I., Hizhnyak V.G., Loskutova T.V., Lesechko D.V.*

*National technical university of Ukraine «Kiev polytechnical institute», Kiev*

*The structure of the multicomponent diffusive sheeting with adding titan and chrome on steel У8А and carboloy BK8 has been investigated. The thickness of the received layers, their phase composition and microhardness have been defined. Possibility of receipt of complex geterogen carbidic and carbooxyd coverages on steel and carboloys has been shown.*

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Химикотермическая обработка металлов и сплавов: Справочник / Борисенко Г.В., Васильев Л.А., Ворошин Л.Г. и др. - М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
- Верещака А.С. Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. - М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.
- Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А. Диффузационные карбидные покрытия. - К.: Техника. 1991. – 168 с.
- Андреевский Р.А. Синтез и свойства плёнок фаз внедрения // Успехи химии. - 1997. - №66(1). - С. 57-71.
- Хижняк В.Г., Король В.І. Стабільність карбідохромових покриттів при підвищених температурах // МОМ. – 2003. - №3. – С.24 -29.
- Хижняк В.Г., Курило Н.А., Шахрайчук М.М. Будова і зносостійкість карбідних і нітрідних покриттів за участию титану, ванадію і хрому на сталі У8А // Наукові вісті. 2007. -№3(53). – С.105-109.
- Deepak G.B., Paul F.W. Coatings for Cutting Tools // J. of Metals. - 1986. - V.38. – P. 68-69.
- Wick C. Coatings improve life, increase productivity // Manufact. eng. - 1986. - № 97. - P.26 - 31
- Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. - М.: Атомиздат. 1970. – 304 с.
- Мовчан Б.А. Неорганические материалы, осаждаемые из паровой фазы в вакууме // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. - К.: Наукова думка, 1998. - С.318-332.
- V.G. Khijnyak, A.I. Degula, S.M. Chernega Diffusive complex coverages with participation titan and chrome on the hard alloys of BK8 and T15K6 // Advanced manufacturing technologies. – 2007. –P.72 – 76.
- Хижняк В.Г., Дегула А.І., Лоскутова Т.В. Титанохромування твердого сплаву ВК8 за умов зниженого тиску в середовищі хлору // МОМ. – 2008. - №4. – С.36-40.

*Надійшла до редакції 20 березня 2009 р.*