

## Диффузионные комплексные покрытия с участием титана на твердых сплавах ВК8 и Т15К6.

Помарин Ю. М., Хижняк В. Г., Дегула А.И., Смиян О.Д.

Приведены результаты исследований фазового и химического составов, структуры, микротвердости комплексных покрытий на основе карбида титана с участием хрома, азота, кислорода на твердых сплавах ВК8 и Т15К6. Показано, что в зависимости от способа диффузионного насыщения на поверхности твердых сплавов формируются многослойные карбидные ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , TiC) либо карбооксидные (TiC,  $\text{Ti}_x\text{O}$ ) покрытия. Установлено повышение стойкости многогранных не перетачиваемых пластин с комплексными покрытиями при резании по сравнению с серийными в 1.4-13.5 раз.

**Ключевые слова:** диффузионные покрытия, карбид, нитрид, оксид, титан, хром, твердые сплавы, стойкость при резании.

**Diffusive complex coverages with participation titan on the hard alloys of ВК8 and Т15К6.**  
Pomarin Y. M., Khizhnyak V.G., Degula A.I., Smiyani O.D.

The results of researches of phase and chemical compositions, structures, are resulted, to mikrohardness of complex coverages on the basis of carbide of titan with participation a chrome, nitrogen, oxygen on the hard alloys of ВК8 and Т15К6. It is shown that depending on the method of diffusive satiation on the surface of hard alloys a multi-layered carbide ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , TiC) is formed or carbooxide (TiC,  $\text{Ti}_x\text{O}$ ) coverages. The increase of firmness of many-sided not sharpens plates is set with complex coverages at cutting as compared to serial in 1.4-13.5 times.

**Keywords:** diffusive coverages, carbide, nitride, oxide, titan, chrome, hard alloys, firmness at cutting.

В настоящее время в металлообработке широко применяют твердые износостойкие покрытия на основе карбидов, нитридов, оксидов металлов для повышения стойкости многогранных неперетачиваемых твердосплавных пластин (МНТП) [1-3].

Преимущества МНТП с покрытиями очевидны [1-4]. В первую очередь это более длительный по сравнению с исходным, срок эксплуатации. МНТП с покрытиями могут служить в 10-20 раз дольше, чем непокрытые, что зависит от типа покрытия, исходного сплава, области применения. Кроме того, МНТП с покрытиями показывают наилучшие результаты при более высоких скоростях резания, чем исходные. Оптимальные скорости резания возрастают до 90%. При этом, как показано в работах [1,3,4], улучшается качество обрабатываемой поверхности.

В настоящее время широко используют для повышения стойкости твердых сплавов как однослойные, так и многослойные покрытия на основе карбида титана, нитрида титана и оксида алюминия, полученные методом CVD [3,4]. Менее распространенные покрытия состоят из нитридов и карбидов гафния, карбидов хрома, циркония, боридов титана и др. [3-5]. Известно [4,5], что при разных вариантах расположения слоев TiC, TiN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в многослойном покрытии возможна максимальная реализация тех или иных свойств: жаростойкости, низкого коэффициента трения, износостойкости и др. Можно считать, что выбор для МНТП наилучшего типа покрытия, многослойного либо однослойного, определяется как маркой твердого сплава, так и условиями эксплуатации.

Новое поколение защитных покрытий должно иметь высокую твердость (не менее 40,0 ГПа) и жаростойкость [1,6,7]. Количество материалов с подобными свойствами ограничено. Так аморфный карбид бора с твердостью до 50,0 ГПа довольно хрупкий и интенсивно окисляется уже при температуре 460<sup>0</sup>С [6,8]. Кубический нитрид бора, полукристаллические алмазные пленки также отличаются высокой твердостью, но метастабильны и довольно легко окисляются. Целесообразность использования многослойных покрытий с участием наноструктурных и аморфных материалов требует дальнейшего подтверждения производственными испытаниями. Кроме того, эффект

высокой твердости многослойных покрытий довольно быстро исчезает, что связано скорее всего с диффузионным рассасыванием отдельных слоев [7,9]. До конца неизвестно влияние на явление релаксации многослойных покрытий повышенных температур.

Очевидно, что возможность получения тех или иных композиций покрытий - основа с необходимыми структурой, составом, свойствами ограничена в первую очередь технологическими особенностями методов нанесения.

Определенный интерес, как материал для защитных покрытий, имеют оксиды, оксикарбонитриды переходных металлов IV-VI групп периодической системы [10,11]. До последнего времени аттестация таких соединений с участием кислорода неполная, что не разрешает сделать вывод о природе свойств. Кислород – одна с распространенных примесей фаз внедрения, которая способствует образованию сверхстехиометрических соединений и существенно влияет на свойство фаз внедрения [10,12]. Присутствие кислорода повышает твердость карбида  $TiC_{0,98}$  на 5,0 ГПа, а  $TiC_{0,8}$  на 11,0 ГПа [11,12]. В тоже время твердость оксикарбида  $Ti(C_{0,86}O_{0,14})$ , полученного ионно-плазменным методом составляет 28,2 ГПа, что на 10,8 ГПа меньше, чем твердость карбида  $TiC_{0,85}$ , получено химическим осаждением из газовой фазы [7]. Можно считать, что твердость и другие свойства покрытий на основе карбидов, оксикарбидов, оксикарбонитридов переходных металлов существенно зависят от технологии получения.

Целесообразность образования на поверхности МНТП слоев оксидов на основе титана показана в работе [10]. При резании на поверхности покрытия  $TiC$  формируются тонкие слои оксидов, которые имеют защитные свойства и изолируя инструмент от обрабатываемого сплава. Хорошему сцеплению оксидных слоев титана с покрытием  $TiC$  содействует образование переходной зоны на основе оксикарбидов титана.

Таким образом, целью работы является разработка новых способов нанесения комплексных покрытий с участием титана, хрома, кислорода и азота на поверхность твердых сплавов ВК8 и Т15К6, а также исследование состава, структуры, свойств, характеристик МНТП с покрытиями при резании.

Защитные покрытия на поверхность сплавов ВК8 и Т15К6 наносили при температуре  $1050^{\circ}C$  и времени выдержки 2-4 часа в закрытом реакционном пространстве при пониженном давлении с использованием в качестве исходных реагентов порошков титана и хрома, четыреххлористого углерода и углеродосодержащей добавки [2].

Оксидирование титанированных сплавов проводили путем одноразового ввода в реакционное пространство при температуре насыщения воздуха. Хромотитанирование осуществляли в одном технологическом цикле. На первом этапе проводим хромирование при температуре  $1050^{\circ}C$  в течении 1,0-2,0 часов, на втором - титанирование при температуре  $1050^{\circ}C$  в течении 1,0 – 3,0 часов. В зависимости от технологических особенностей предложенные процессы диффузионного насыщения были названы: титанирование известным способом [2,12], хромотитанирование, титанооксидирование. Металлографические, дюрOMETрические, рентгеноструктурные, микро рентгеноспектральные исследования проводили известными методами физического материаловедения.

Результаты исследования фазового состава, структуры и некоторых свойств покрытий на твердых сплавах ВК8 и Т15К6 приведены в таблице 1.

Анализ полученных данных показал, что фазовый состав покрытий определяется в значительной степени способом химико-термической обработки и в меньшей мере составом твердого сплава. Послойным рентгеноструктурным анализом установлено, что непосредственно к основе при титанировании, титанооксидировании примыкает слой карбида титана  $TiC$  и при хромотитанировании слой  $Cr_{23}C_6$ .

Следует отметить, что отличие периодов кристаллической решетки слоя карбида  $TiC$ , полученного разными способами обусловлено скорее всего присутствием в карбиде  $TiC$  разного количества углерода, кислорода, азота. Слой на основе карбида  $Co_3W_3C$  не

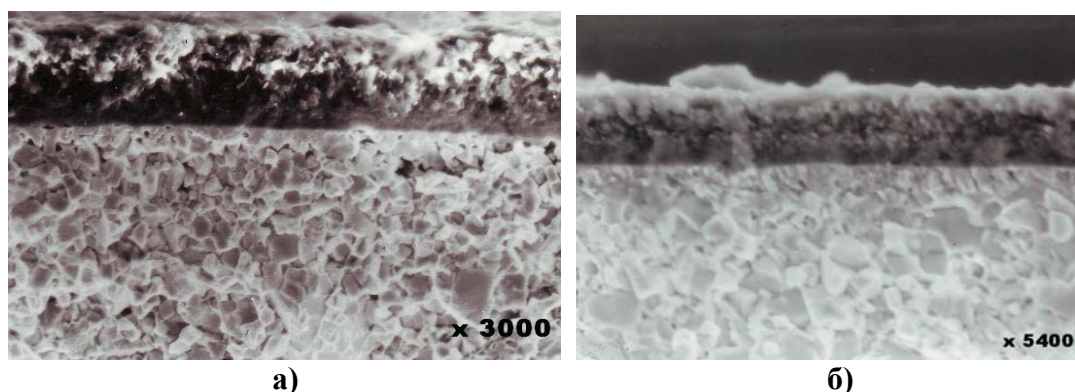
выявлен, что связано с участием в формировании карбидных слоев не только углерода основы, но и углерода насыщающей среды.

**Таблица 1. Фазовый состав и свойства покрытий с участием титана на сплавах ВК8 и Т15К6.**

Вид обработки	Марка сплава	Температура, °С; время насыщения, час.	Фазовый состав	Период кристаллической решетки, нм	Толщина, мкм	Микро твердость, ГПа
Титанирование	ВК8	1050; 2,0	TiC	0,4323	6,0	37,5
	Т15К6	1050; 2,5	TiC	0,4326	5,5	37,0
Титанооксидирование	ВК8	1050; 2,0	TiC	0,4318	5,0	39,0
			Ti <sub>3</sub> O, Me <sub>2</sub> TiO	-	1,5	-
Хромотитанирование	ВК8	1050; 2,5	TiC	0,4288	4,0	37,0
			Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	-	2,5	-
	Т15К6	1050; 2,5	TiC	0,4315	4,0	36,5
			Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	-	1,5	-

Макроанализ твердых сплавов после химико-термической обработки показал, что титанирование, хромотитанирование сопровождается в большинстве случаев образованием покрытий темно-серого цвета. Титанооксидированные слои обычно светломатовые, с небольшим металлическим блеском. Отслоений, трещин в покрытиях на твердых сплавах не наблюдается.

Исследованные в работе покрытия на поперечных микрошлифах выявляются в виде светлой зоны с хорошо выраженной границей раздела покрытие – твердый сплав. При этом в титанооксидированных покрытиях слой на основе оксидов титана оказывается несколько светлее слоя карбида TiC. Фрактограммы поверхностей излома и структуры шлифов твердых сплавов с покрытиями приведены на рисунке 1. Для полученных покрытий характерны хрупкий межкристаллический и транскристаллический излом. Так, слой на основе карбида TiC при титанировании[2], титанооксидировании, хромотитанировании состоит из равноосных зерен, размер которых не превышает 0,2-0,8мкм. Следует отметить, что форма и размер зерен практически не изменяются по толщине отдельных слоев.

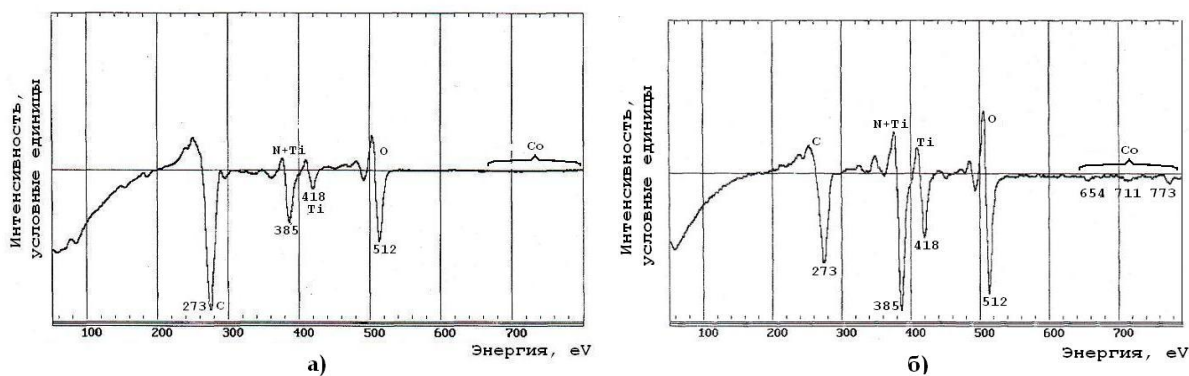


**Рисунок 1. Фрактограммы изломов покрытий на сплаве ВК8. Растровая электронная микроскопия. а – титанооксидирование; б – хромотитанирование.**

Сравнительным локальным масспектральным анализом на установке ЭХО-4М с лазерным зондом титанированных и оксититанированных слоев на содержание в определенных зонах покрытий кислорода и углерода было показано следующее: так в

покрытиях на основе TiC после титанооксидирования, в центральных зонах кислорода несколько больше, чем после титанирования. При этом максимальное содержание кислорода имеет место в зоне оксидов и резко уменьшается при переходе через границу оксид-карбид.

Методом оже-спектроскопии удалось установить характер изменения содержания кислорода, азота, углерода, титана тонких зон на внешней стороне покрытий. Содержание углерода оказывается максимальным на поверхности и монотонно уменьшается по глубине слоя с одновременным увеличением концентрации кислорода и азота. На расстоянии от поверхности 180 нм на спектральных кривых покрытия установлено появление следов кобальта. Таким образом, можно считать, что установленная рентгенографически фаза  $Ti_3O$ ,  $Me_2Ti_4O$  является оксикарбонитридом сложного состава.



**Рисунок 2. Оже- спектроскопия титанооксидированого покрытия на сплаве ВК8. а – поверхность; б – на расстоянии 180 нм от поверхности.**

Как показал анализ результатов исследований, микротвердость покрытий на твердых сплавах зависит в значительной мере от способа насыщения. Максимальная микротвердость была установлена для покрытия TiC на сплаве ВК8 после титанооксидирования. Данные, работ [2,7,8,14] показали существенные отличия микротвердости покрытий одного типа, что связано как с особенностями технологических приемов насыщения и строения покрытий, так и методическими трудностями исследований. Приведенные в работе значения микротвердости отражают изменения химического состава по толщине покрытия, что подтверждается изменением электронной структуры покрытий на основе карбидов переходных металлов по толщине [14].

С целью установления влияния защитных покрытий на работоспособность МНТП в работе были проведены производственные испытания при обработке резанием сталей разных марок (Таблица 2.).

Режущие свойства пластин с покрытиями сравнивали с режущими свойствами платин без покрытий и определяли коэффициент увеличения стойкости. Последний вычисляли как отношение времени стойкости МНТП с покрытием ко времени стойкости МНТП без покрытий. Испытания проводили при продольном тчении заготовок сталей разных марок. Анализ полученных данных показал, что наиболее высокие результаты показали твердые сплавы после титанооксидирования и хромотитанирования. Положительный эффект от защитных покрытий сказывается больше на МНТП из сплава ВК8, чем из сплава Т15К6.

**Таблица 2. Влияние защитных типов покрытий на стойкость МНТП при точении.**

Марка твердого сплава	Вид обработки	Обрабатываемый материал	Режим резания			Коэффициент увеличения скорости
			V, м/с	S, мм/об	t, мм	
Т15К6	Титанирование	Сталь 20	5,3	0,128	1,0	1,4
	Титанооксидирование					2,0
	Хромотитанирование					1,9
Т15К6	Титанирование	Сталь ШХ15	1,3	0,2	0,5	2,0
	Титанооксидирование					5,0
	Хромотитанирование					4,5
Т15К6	Титанирование	Сталь 40Х	2,2	0,2	0,2	2,5
	Хромотитанирование					2,6
ВК8	Титанирование	Сталь У8А	3,3	0,43	1,0	2,7
	Титанооксидирование					13,5
	Хромотитанирование					8,2

#### Выводы

Показана возможность нанесения на поверхность твердых сплавов ВК8 и Т15К6 комплексных покрытий с участием титана, хрома, кислорода, азота. Установлено, что в зависимости от метода насыщения на поверхности твердых сплавов формируются слои на основе карбидов TiC, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, оксидов титана. Стойкость МНТП с покрытиями при обработке резанием сталей 20, У8А, 40Х оказываются выше стойкости исходных сплавов в 1,4-13,5 раз.

## Литература

1. Верещака А. С., Третьяков И. П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. - М.: Машиностроение. 1986.-192 с.
2. Лоскутов В. Ф., Хижняк В. Г., Куницкий Ю. А., Киндрачук М. В. Диффузионные карбидные покрытия. – К.: Техника. – 1991. -168 с.
3. Wick C. Coatings improv Tool life, Increase Productivity. Manufacturing Engineering. 1986., 97. P.26-31
4. Bhat D. G., Woerner P.F., Coatings for Cutting Tools. Journal of Metals. V38. 1986. P. 68-69.
5. Bartsch K., Leonhardt A., Worf E., Schonherr, Preparation, composition and some properties of codeposited  $TiB_2$ - $TiC_x$ - coatings. Jornal of Materials Science. 1991, N26. P.4318-4322.
6. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel supehard coatings. Thin Solid Films. 1995, 268. P.64-71.
7. Андриевский Р. А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения. Успехи химии.1997, 66(1). С.57-77.
8. Самсонов Г.В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения (справочник).-М.: Металлургия. 1976.-560с.
9. Штремель М. А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация. – М.: МИСИС. – 1997.-527с.
10. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. – М.: 1971.424с.
11. Самсонов Г. В., Упадхая Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка. – 456 с.
12. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Прочность тугоплавких соединений. Справочник. – Челябинск: Металлургия 1989. – 368 с.
13. Хижняк В. Г., Долгих В. Ю., Карпец М. В. Структура и свойства покрытий на безвольфрамовых твердых сплавах. Порошковая металлургия. 2003, №9/10. С.118-123.
14. Хижняк В. Г., Зауличный Я. В., Хижняк О. В., Гармаш О. Ю. Електронна будова та механічні властивості дифузійних покриттів на основі карбиду титану. Фізика і хімія твердого тіла. 2001, №1.С.105-111.
15. Крылов Ю. И., Балакир Э. А. Карбидо - оксидные системы. М.: Металлургия. 1976.232 с.
16. Яськив О.И., Погрелюк И.Н., Федирко В.Н. Фазовый состав поверхностного слоя на титане, образующийся при взаимодействии с углерод\_азотосодержащей средой
17. Гуревич Ю. Г., Буланов В. Я., Германюк Н. В. И др. Легирование железа через газовую среду. Свердловск.:Ур0 АН СССР. 1992. 191 с.