

13. Jayaram V., Sinclar R. Defection of Thin Intergranular cobalt Layers in WC–Co Composites by Lattice Imaging // J. Amer. Ceram. Soc. – 1983, V. 66. – N 8. – p. 131–139.
14. The presence of cobalt at WC/WC interfaces / A. Henjered, M. Hellsing, H.O. Andres, H. Norden // Sci. Hard Mater. Proc. Int. Conf., Rhodes, 23–28 Sept. 1984 Bristol: Boston. – 1986. – p. 303–309.
15. Бондаренко В.П. Триботехнические композиты с высокомолекулярными наполнителями. – К. : Наук. думка, 1987. – 232 с.
16. Бондаренко В.П., Мартынова Л.М. Порошки вольфрама, полученные высокотемпературным восстановлением водородом // Водородная обработка материалов: «ВОМ-1998»: Сб. информ. матер. II междунар. конф., 2–4 июня 1998 г. – Донецк: Святогорск, 1998. – С. 127.
17. Кушталова И.П. Рекристаллизация и дисперсионное упрочнение металлов и сплавов. – К. : Наук. думка, 1969. – 123 с.
18. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. – 2-е изд. – М. : Металлургия, 1978. – 568 с.
19. Бондаренко В.П., Фрейдин Г.Ю., Мендельсон В.С. Прессование заготовок из твердосплавных смесей. – К. : Техника, 1974. – 139 с.
20. Лисовский А. Ф. Формирование структуры композиционных материалов при обработке металлургическими расплавами. – К. : Наук. Думка, 2008. – 198с.
21. Лисовский А.Ф. Роль межфазных границ в формировании градиентных структур в спеченных твердых сплавах// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, – 2007. – Вып. 10.– С. 406–409.
22. О перспективах управления состоянием межкарбидных границ в твердых сплавах WC–Co / Бондаренко В.П., Новиков Н.В., Гнатенко И.А. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, – 2010. – Вып. 12.

Поступила 17.05.11

УДК 621.81

В. С. Панов, д-р техн. наук

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет, Московский институт стали и сплавов». г. Москва, РФ

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ Si₃N₄ НА ТВЕРДОСПЛАВНЫЙ РЕЖУЩИЙ ИНСТРУМЕНТ

Преведены исследования структуры и свойств осажденных покрытий с газообразной фазы на твердый сплав режущего инструмента. Установлено, что покрытие имеет очень мелкую зернистость. Может использоваться в качестве износостойкого материала для режущего инструмента.

Ключевые слова: структура, покрытия, газообразная фаза.

Одним из основных путей дальнейшего развития и совершенствования твердосплавного режущего инструмента являются многогранные неперегачиваемые пластины с износостойким покрытием. Эффективность их применения во многом определяется материалом покрытия и рациональностью инструмента, для оснащения которого они предназначены.

В настоящее время окончательно не разработаны единые требования к свойствам материалов, используемых для таких покрытий, что связано с неполным знанием механизма износа и процессов, происходящих при резании.

Основное требование к материалу – высокая износостойкость, но в это понятие входит целый комплекс свойств, таких как рабочая температура, коэффициент трения при резании, твердость, взаимодействие с кислородом, обрабатываемым материалом, сцепление с основой. Сейчас используется достаточно большое количество различных материалов для покрытия, но не одно из них не отвечает полностью требованиям к материалу покрытия. В связи с чем работы в этом направлении продолжаются.

Нами в качестве покрытия выбран нитрид кремния, который отвечает основным свойствам материала покрытия. Это высокотемпературный материал, обладающий комплексом ценных химиче-

ских, физических и механических свойств [1, 4]. Они обуславливают целесообразность его использования в качестве износостойкого покрытия.

Изучали структуру и свойства износостойкого покрытия из Si_3N_4 , полученного газозольным осаждением [1] на режущий инструмент. Режим нанесения покрытия был следующий: температура 800 и 1000 ± 20 °С, соотношение $\text{SiCl}_4 : \text{NH}_3 = 8 : 1$; разрежение в реакционной камере $(0,1-4) \pm 0,06$ кПа; расход газовой смеси $(100-400) \pm 10$ л/ч. Скорость осаждения и толщину покрытия оценивали по изменению массы образца в единицу времени на единицу площади поверхности. Для установления структуры состава покрытия провели рентгеноструктурный анализ.

Дифрактограммы, полученные непосредственно с образцов, отделенных от основы покрытий, не имеющих рефлексов α - Si_3N_4 показаны на рис. 1.

ИК – спектр покрытия размыт. Оба этих фактора указывают на то, что осажденное покрытие является либо аморфным, либо очень мелкозернистым.

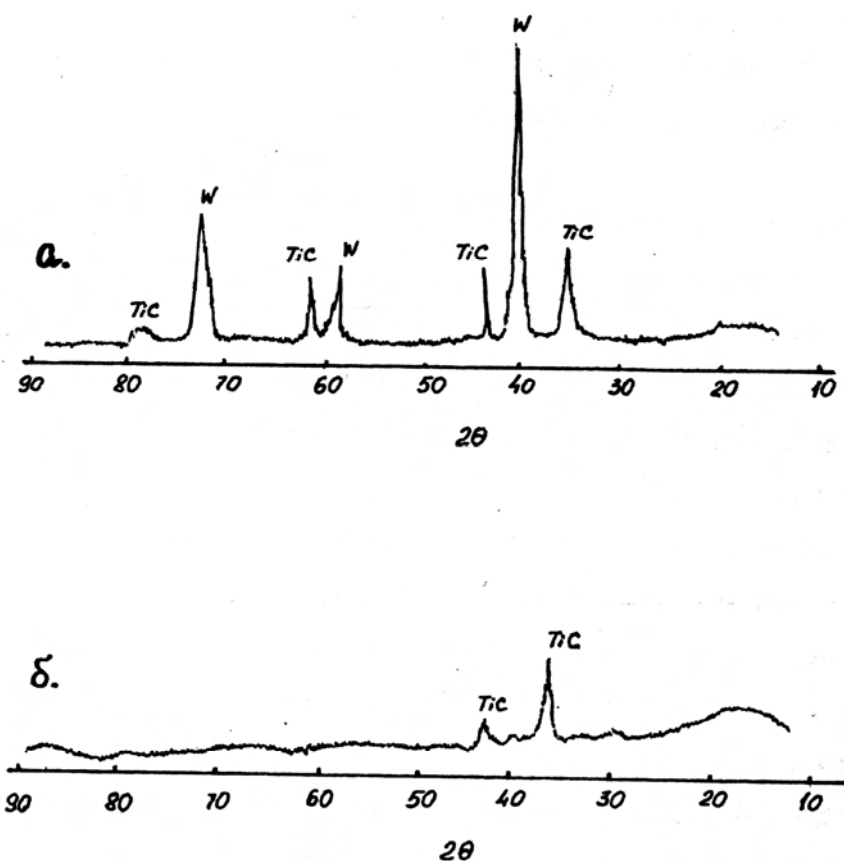


Рис. 1. Дифрактограммы: а – образец ВКБ, с покрытием (TiC) Si_3N_4 ; б) – покрытия Si_3N_4 , полученного при 1000 °С

С помощью дифференциального термического анализа установлено, что при нагревании материала покрытия до 1350 °С он не подвергается каким либо изменениям. Полученные данные свидетельствуют о том, что при исследуемых условиях нанесения нитрид кремния осаждается на твердосплавные резцы в аморфном состоянии. Основным фактором, приводящим к осаждению аморфного покрытия, является сравнительно низкая температура подложки, что обеспечивает условия, в которых скорость кристаллизации ниже, чем скорость осаждения нитрида кремния. Микрофотографии поверхности покрытия, полученные с помощью электронного микроскопа, приведены на рис. 3. Что касается механизма зародышеобразования, то в настоящем случае можно предположительно сказать следующее. При нагреве SiCl_4 и NH_3 образуются промежуточные соединения типа SiNH_2Cl_3 , $\text{Si}(\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ и др. полимерные молекулы с большой массой [3]. Из них последовательно удаляются группы HCl , а состав комплексов приближается к Si_3N_4 . Последняя стадия реакции образования нитрида кремния происходит вблизи поверхности подложки как наиболее горячей зоны, где создается наибольшее пересыщение газовой фазы, в ней формируются зародыши, которые адсорбируются поверхностью подложки.

ИК-спектр полученного покрытия изображен на рис. 2.

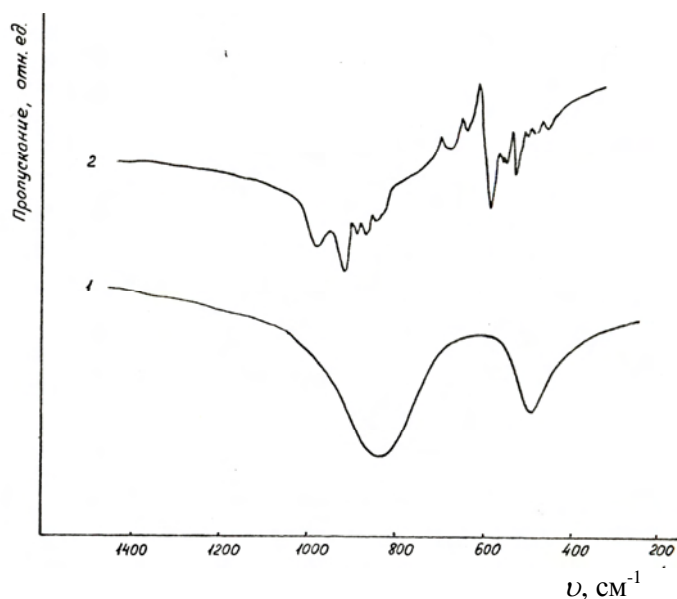


Рис. 2. Инфракрасный спектр: 1 – спектр покрытия, полученный при 1000°C; 2 – спектр кристаллического Si_3N_4 , из данных работы [2]

Для изучения действия отдельных механизмов износа при резании и влияния на его интенсивность нанесенного на поверхность резца покрытия нитрида кремния проводили эксперименты, в которых имитировались процессы, приводящие к износу режущей кромки резца. При резании температура достигает более 1000 °С, за счет чего имеет место активное взаимодействие твердого сплава с окружающей атмосферой, что приводит к образованию оксидной пленки. Эффективную защиту от окислительного износа может обеспечить покрытие с высокой стойкостью к окислению. В этой связи исследовали по окалиностойкость нитрида кремния на твердом сплаве. Результаты показали, что покрытие из нитрида кремния обладает более высокой стойкостью, чем карбид титана, за счет образования плотной пленки SiO_2 . Наибольшую стойкость к окислению показали пластины, покрытые нитридом кремния с подслоем карбида титана толщиной 2–3 мкм.

В экспериментах по изучению диффузии между твердосплавными пластинами с чугуном были получены концентрационные кривые распределения W, Co, Fe, C. Покрытие нитрида кремния толщиной 8–10 мкм полностью предотвращает взаимную диффузию между твердым сплавом и чугуном.

Поверхность осаждения должна быть покрыта адсорбционным слоем из молекул N_2 . При давлении более 4 кПа реакция из поверхностной переходит в объемную, что также связано с повышением пересыщения газовой фазы.

Возникновению метастабильной аморфной структуры при конденсации нитрида кремния способствует сильная ковалентная связь Si–N молекуле Si_3N_4 . Она обеспечивает энергетический минимум потенциала взаимодействия, в основном присоединением ближайших соседей. Аморфизации может также способствовать наличие примесных атомов, осложняющих возможность перестройки структуры в кристаллическую. Основным фактором, обеспечивающим осаждение аморфных осадков, является сравнительно низкая температура подложки. Это создает такие условия, в которых скорость кристаллизации ниже, чем скорость осаждения нитрида кремния.

Адгезионное взаимодействие со сталью, проявляющееся в явлении схватывания инструмента и обрабатываемого материала, оценивали интенсивностью взаимодействия, которое можно охарактеризовать величиной коэффициента трения, возникающего между инструментом и обрабатываемой деталью [4]. Результаты измерения приведены в табл.1.

Таблица 1. Коэффициент трения по стали

Материал резца	Коэффициент трения
Твердый сплав	1,55
Твердый сплав с TiC	1,32
Твердый сплав с Si_3N_4	0,96

В таблице 2 приведены пределы прочности при изгибе и сжатии твердых сплавов и карбида титана при повышенных температурах [5].

Данные табл. 2 могут свидетельствовать о том, что сопротивление разрушению адгезионных связей для твердых сплавов с покрытием должно быть выше, чем без покрытия. Данных о свойствах Me_3N_4 нами не обнаружены. Исследования по прочности сцепления покрытия с основой, проводили с помощью микроанализатора “Сомеса” по концентрационным кривым распределения элементов. Результаты позволили сделать вывод, что между покрытием из нитрида кремния и основой имеет место чисто адгезионное взаимодействие. Прочность адгезионного взаимодействия покрытия нитрида

кремния с основой, определенная по методу скользящего индентора, оказалась зависимой от толщины покрытия и максимальная сила адгезии составляла 0,41 Н (42 г) при толщине 6–8 мкм.

Таблица 2. Прочность при повышенных температурах

Материал	$\sigma_{изг}$, МПа	Температура, °С	$\sigma_{сж}$, МПа	Температура, °С
ВК6	1080	1000	1480	800
ТТ7К12	1280	800	1690	800
TiC	7,85	1000	858	1000

Предел прочности при поперечном изгибе твердых сплавов с покрытием и микротвердость покрытия нитрида кремния приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных данных таблицы 3, $\sigma_{изг}$ при нанесенном покрытии снижается, а для покрытия TiC оно больше, чем для покрытия Si_3N_4 . Числа микротвердости аморфного нитрида кремния измеряли при нагрузке 1,96 Н. Зависимость микротвердости от температуры осаждения, вероятно, связана с увеличением плотности покрытия. Метод микроцарапания для определения микротвердости тонких покрытий показал величину 17,7–18,6 ГПа.

Таблица 3. Прочность и микротвердость твердых сплавов с покрытием

Материал	Покрытие	Толщина, мкм	$\sigma_{изг}$, МПа	Микротвердость НВ, гПа	Температура осаждения, °С
ВК6	Без покрытия	-	1550	-	1000
ВК6	TiC	7	1400	-	1000
ВК8	TiC+ Si_3N_4	2+6	1360	-	1000
ВК6	Si_3N_4	8	1390	-	1000
ТТ7К12	Без покрытия	-	1680	-	1000
ТТ7К12	TiC	8	1480	-	1000
ТТ7К12	TiC+ Si_3N_4	3+6	1450	-	1000
ТТ7К12	Si_3N_4	8	1530	-	1000
Si_3N_4	-	10	-	25,26	800
Si_3N_4	-	10	-	30,60	1000

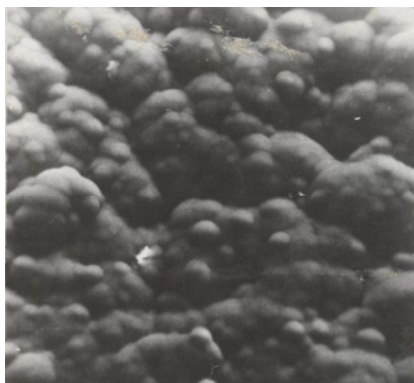


Рис. 3. Поверхность нитрида кремния. Фотография СЭМ. Увел. 2000

На рисунке 3. изображение покрытия Si_3N_4 , полученное при 1000 °С.

Как видно из рисунка 3, покрытие представляет собой поверхность типа сталагмита, образованную округлыми образованиями.

Проведенные исследования по определению свойств и структуры твердых сплавов с покрытием из нитрида кремния при определенных условиях проведения показали, что можно получить износостойкие покрытия из нитрида кремния для режущего инструмента.

Представлено дослідження структури і властивостей осаджених покриттів з газоподібної фази на твердий сплав різального інструменту. Встановлено, що покриття має дуже дрібну зернистість. Може використовуватися в якості зносостійкого матеріалу для різучого інструменту.

Ключові слова: структура, покриття, газоподібна фаза.

Researches of structure and properties gaseous phase coverings on hard alloy the cutting tool are resulted. It is established that the covering is very small granular. Can be used as a wearproof material for the cutting tool.

Keywords: structure, covering, gaseous phase.

Литература

1. Панов В. С. Режущий инструмент с покрытием из нитрида кремния //Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его применения: Сб. науч. Тр. – 2010. – Вып. 13. – С 441–445.
2. Coating of Cemented Carbide Cutting Tools with alumia by Chemical Vapour Deposition / R. Frunk et all. // J. Electrochem. Soc. – 1976. – V. – 123. – p. 236–243.
3. Sin-Shong Zin Mass // J. of Electrochem. Soc. – 1978. – V. 124. – N 12. – p. 1340–1346.
4. Шустер Л. Ш. Исследование износа режущего инструмента и формирование поверхности в связи с адгезионным взаимодействием. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Куйбышев, 1975 – 39 с.
5. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСиС, 2004. – 462 с.

Поступила 28.04.11

УДК 669.018.25.002.35

В. П. Бондаренко, член-кор. НАН України;
Л. М. Мартинова, канд. хім. наук; **Н. В. Литошенко**, канд. техн. наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛЕГУЮЧИХ ДОБАВОК НА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ, ОТРИМАНИХ ДОШИХТУВАННЯМ ДО РЕГЕНЕРОВАНОЇ СУМІШІ ВК6Р СЕРІЙНОЇ СУМІШІ ВК6С

Изучение влияния легирующих добавок TaC и VC, введенных в твердосплавную смесь, полученную шихтовкой регенерированной смеси ВК6Р с серийной смесью ВК6С, на структурные параметры и физико-механические свойства спеченного твердого сплава.

Ключевые слова: *регенерированный твердый сплав ВК6Р, легирующие добавки TaC и VC, шихтовка, серийная смесь ВК6С, структурные параметры, физико-механические свойства.*

Останнім часом в ІНМ НАН України твердосплавні вироби виготовляються з регенованого твердого сплаву за технологією, запропонованою співробітниками інституту [1]. Переваги розробленої технології з точки зору економіки і екології, а саме: екологічна чистота, висока продуктивність, відсутність технологічних домішок, можливість використання існуючого на підприємствах, що виробляють тверді сплави, промислового обладнання, дозволяють ефективно вирішувати проблему повернення у виробництво відходів твердосплавного інструменту і оснастки. Проте в результаті тривалої експлуатації інструменту, виготовленого із регенованого твердого сплаву, що працює в умовах ударних навантажень, спостерігається його підвищена крихкість, знижена пластичність та міцність порівняно з твердосплавним інструментом, виготовленим із серійних сумішей.

Одним з перспективних напрямів поліпшення властивостей регенованих твердих сплавів є дошихтування до регенованої суміші серійних сумішей, але публікацій, що стосуються цього питання, практично немає. В той же час використання легуючих добавок при виробництві сплавів WC-6Co різними методами є актуальною темою сучасних публікацій. Так в роботі [2] наведено результати дослідження впливу добавок карбіду танталу (5 % за масою) і карбіду ванадію (0,4–10 % за масою) на мікроструктуру, міцність при згині, твердість HV5 і коерцитивну силу ультрадисперсних сплавів ВК6. В роботі [3] наведено дані про деякі властивості сплавів типу ВК6 з додаванням 0,24% VC. Сплави спікали при температурі 1400 °С у середовищі водню з гарячим ізостатичним пресуванням. Тут добавку VC використовували як інгібітор. Експериментальному дослідженню впливу добавки TaC на мікроструктуру і високотемпературну деформацію при згині сплаву з об'ємним вмістом зв'язки 10,2% (ВК6) присвячена стаття [4]. Сучасні тенденції легування вольфрамівих твердих сплавів, їх недоліки та переваги проаналізовані в статтях [5, 6]. В усіх дослідженнях легування призводило до позитивних результатів.

Враховуючи наведене вище, мета нашої роботи полягала в дослідженні впливу легуючих добавок TaC і VC, що вводилися в твердосплавну суміш, отриману шихтуванням регенованої суміші ВК6Р з