



## ДИФФУЗИОННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ДОБАВКОЙ ТИТАНА НА ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ VK8 И T15K6

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

Приведены результаты исследований фазового и химического составов, структуры, микротвердости комплексных покрытий на основе карбида титана с добавкой хрома, азота, кислорода на твердых сплавах VK8 и T15K6. Показано, что в зависимости от способа диффузионного насыщения на поверхности твердых сплавов формируются многослойные карбидные ( $Cr_{23}C_6$ , TiC) либо карбооксидные (TiC,  $Ti_xO$ ) покрытия. Установлено, что стойкость многогранных неперетачиваемых пластин с комплексными покрытиями при резании повышается, по сравнению с серийными, в 1,4... 13,5 раз.

Results of investigations of phase and chemical compositions, structure, microhardness of complex coatings on titanium carbide base with participation of chromium, nitrogen, oxygen on hard alloys VK8 and T15K6 are given. It is shown that the multi-layer carbide ( $Cr_{23}C_6$ , TiC) or carbide-oxide (TiC,  $Ti_xO$ ) coatings are formed on the surface of hard alloys depending on the method of a diffusion saturation. It was established that resistance of many-sided non-reground plates with complex coatings in cutting is 1.4-13.5 times increased as compared with serial coatings.

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

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] — это более длительный срок эксплуатации: МНТП с покрытиями могут служить в 10... 20 раз дольше, чем без покрытия, в зависимости от типа последнего, исходного сплава, области применения. Кроме того, МНТП с покрытиями показывают наилучшие результаты при более высоких скоростях резания, чем исходные. Оптимальная скорость резания возрастает до 90 %. Одновременно улучшается качество обрабатываемой поверхности [1, 3, 4].

В настоящее время для повышения стойкости твердых сплавов широко используются как однослойные, так и многослойные покрытия на основе карбида и нитрида титана, а также оксида алюминия, полученные способом CVD [3, 4]. Меньше распространены покрытия из нитридов и карбидов гафния, карбидов хрома, циркония, боридов титана и пр. [3–5]. При разных вариантах расположения слоев TiC, TiN,  $Al_2O_3$  в многослойном покрытии возможна максимальная реализация таких свойств, как жа-

ростойкость, низкий коэффициент трения, износостойкости и др. [4, 5]. Выбор для МНТП наилучшего типа покрытия (много- либо однослойного) определяется маркой твердого сплава и условиями эксплуатации.

Новое поколение защитных покрытий должно иметь высокую (не менее  $HV 50$  40 ГПа) твердость и жаростойкость [1, 6, 7]. Количество материалов с подобными свойствами ограничено. Так, аморфный карбид бора с твердостью до  $HV 50$  50 ГПа является довольно хрупким и интенсивно окисляется уже при 460 °C [6, 8].

Кубический нитрид бора и полукристаллические алмазные пленки также отличаются высокой твердостью, но метастабильны и довольно легко окисляются.

Целесообразность использования многослойных покрытий с участием наноструктурных и аморфных материалов требует подтверждения результатами производственных испытаний. Кроме того, эффект высокой твердости многослойных покрытий довольно быстро исчезает, что связано скорее всего с диффузионным рассасыванием отдельных слоев [7, 9]. До конца не определено влияние многослойных покрытий на явление релаксации в условиях повышенных температур.

Очевидно, что возможность получения тех или иных композиций покрытие–основа с необходимыми структурой, составом, свойствами ограничива-



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

Вид обработки	Марка сплава	Длительность насыщения, ч, при T = 1050 °C	Фазовый состав	Период кристаллической решетки, нм	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость покрытия HV 50, ГПа
Титанирование	ВК8	2,0	TiC	0,4323	6,0	37,5
	Т15К6	2,5	TiC	0,4326	5,5	37,0
Титанооксидирование	ВК8	2,0	TiC	0,4318	5,0	39,0
			Ti <sub>3</sub> O, Me <sub>2</sub> TiO	–	1,5	–
Хромтитанирование	ВК8	2,5	TiC	0,4288	4,0	37,0
			Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	–	2,5	–
	Т15К6	2,5	TiC	0,4315	4,0	36,5
			Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	–	1,5	–

ется прежде всего технологическими особенностями способов нанесения покрытий.

Определенный интерес в качестве материала для защитных покрытий имеют оксиды, оксикарбонитриды переходных металлов IV–VI групп периодической системы химических элементов [10, 11]. До последнего времени аттестация таких соединений с участием кислорода была неполной, что не позволяет сделать вывод о природе защитных свойств покрытия. Кислород – одна из самых распространенных примесей внедрения, способствующая образованию сверхстехиометрических соединений и существенно влияющая на свойство фаз внедрения [10, 12]. Присутствие кислорода повышает твердость карбида TiC<sub>0,98</sub> на HV 50 5,0 ГПа, а TiC<sub>0,8</sub> – на HV 50 11,0 ГПа [11, 12]. В то же время твердость оксикарбида Ti(C<sub>0,86</sub>O<sub>0,14</sub>), полученного ионно-плазменным способом, составляет HV 50 28,2 ГПа, что на HV 50 10,8 ГПа меньше, чем твердость карбида TiC<sub>0,85</sub>, полученного химическим осаждением из газовой фазы [7]. Таким образом, твердость и другие свойства покрытий на основе карбидов, оксикарбидов, оксикарбонитридов переходных металлов существенно зависят от технологии их 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 с защитными свойствами, которые изолируют инструмент от обрабатываемого сплава. Хорошему сцеплению оксидных слоев титана с покрытием TiC способствует образование переходной зоны на основе оксикарбидов титана.

Таким образом, целью настоящей работы является разработка новых способов нанесения комплексных покрытий с добавкой титана, хрома, кислорода и азота на поверхность твердых сплавов ВК8 и Т15К6, предназначенных для режущих инструментов, а также исследование состава, структуры, свойств, характеристик МНТП с покрытиями.

Защитные покрытия на поверхность сплавов ВК8 и Т15К6 наносили при тем-

пературе 1050 °C с выдержкой 2...4 ч в закрытом реакционном пространстве при пониженном давлении с использованием в качестве исходных реагентов порошков титана и хрома, четыреххлористого углерода и углеродсодержащей добавки [2].

Оксидирование титанированных сплавов выполняли путем одноразового ввода воздуха в реакционное пространство при температуре насыщения. Хромтитанирование осуществляли в одном технологическом цикле. На первом этапе проводили хромирование при температуре 1050 °C в течение 1...2 ч, на втором – титанирование при 1050 °C в течение 1...3 ч. В зависимости от технологических особенностей предложенные процессы диффузионного насыщения получили следующие названия: титанирование известным способом [2, 13], хромтитанирование, титанооксидирование. Металлографические, дюрOMETрические, рентгеноструктурные, микрорентгеноспектральные исследования проводили известными методами физического материаловедения.

Результаты исследований фазового состава, структуры и некоторых свойств покрытий на твердых сплавах ВК8 и Т15К6 представлены в табл. 1.

Анализ полученных данных показал, что фазовый состав покрытий в значительной степени определяется способом химико-термической обработки и в меньшей степени – составом твердого сплава. Послойным рентгеноструктурным анализом установлено, что непосредственно к основе при титанировании и титанооксидировании примыкает слой карбида титана TiC, а при хромтитанировании – слой Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

Следует отметить, что отличие периодов кристаллической решетки слоя карбида TiC, получен-

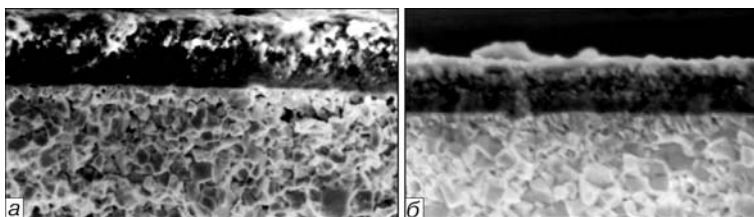


Рис. 1. Микроструктуры поверхностей излома покрытий на сплаве ВК8 (ростровая электронная микроскопия): а – титанооксидирование (X3000); б – хромтитанирование (X5400)

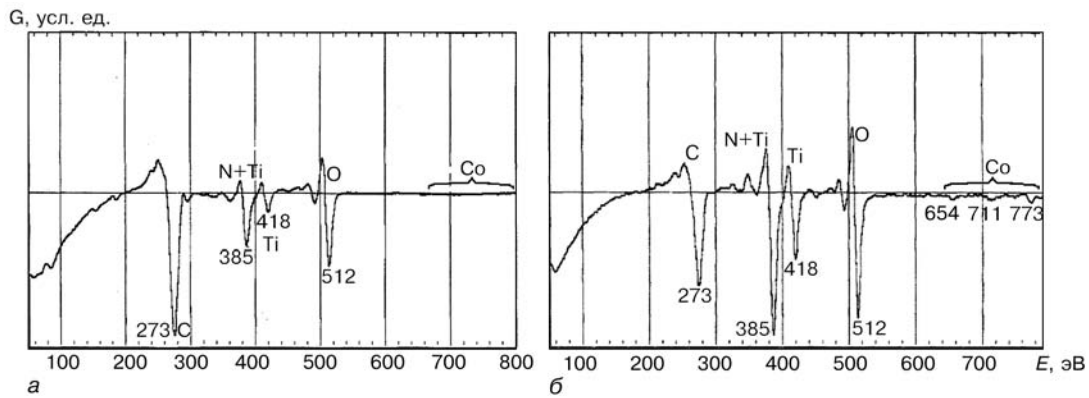


Рис. 2. Оже-спектры титанооксидированного покрытия на поверхности сплава BK8 (а) и на расстоянии 180 нм от его поверхности (б): *G* — интенсивность; *E* — энергия электронов

ного разными способами, обусловлено, вероятно, присутствием в карбиде TiC разных массовых долей углерода, кислорода, азота. Наличие слоя на основе карбида  $Co_3W_3C$  не выявлено, что связано с участием в формировании карбидных слоев не только углерода основы, но и углерода насыщающей среды.

Макроанализ твердых сплавов после химико-термической обработки показал, что титанирование и хромотитанирование сопровождаются в большинстве случаев образованием покрытий темно-серого цвета. Титанооксидированные слои обычно светломатовые, с небольшим металлическим блеском. Отслоения и трещины в покрытиях на твердых сплавах не обнаружены.

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. Микроструктура поверхностей излома покрытий на основе сплава BK8 приведены на рис. 1. Для полученных покрытий характерны хрупкий меж- и транскристаллический излом. Так, слой на основе карбида TiC при титанировании [2], титанооксидировании и

хромотитанировании состоит из равноосных зерен, размер которых не превышает 0,2... 0,8 мкм. Форма и размер зерен по толщине отдельных слоев практически не изменяются.

При выполнении сравнительного локального масспектрального анализа титанированных и оксититанированных слоев на установке ЭХО-4М с лазерным зондом на содержание в определенных зонах покрытий кислорода и углерода установлено, что в центральных зонах покрытия на основе TiC после титанооксидирования кислорода несколько больше, чем после титанирования. При этом содержание кислорода в зоне оксидов резко уменьшается при переходе через границу оксид—карбид.

Методом оже-спектроскопии установлен характер изменения содержания кислорода, азота, углерода и титана в тонких зонах на внешней стороне покрытий (рис. 2). Содержание углерода максимально на поверхности и монотонно уменьшается по глубине слоя, при этом происходит увеличение массовой доли кислорода и азота. На расстоянии от поверхности 180 нм на спектральных кривых покрытия появляются следы кобальта. Таким образом, можно считать, что определенная рентгенографи-

Таблица 2. Влияние защитных покрытий на стойкость МНТШ при точении

Марка твердого сплава	Обрабатываемый материал	Вид обработки	Режим резания			Коэффициент увеличения скорости резания
			<i>v</i> , м/с	<i>S</i> , мм/об	<i>t</i> , мм	
Т15К6	Сталь 20	Титанирование	5,3	0,128	1,0	1,4
		Титанооксидирование				2,0
		Хромотитанирование				1,9
	Сталь ШХ15	Титанирование	1,3	0,200	0,5	2,0
		Титанооксидирование				5,0
		Хромотитанирование				4,5
Сталь 40Х	Титанирование	2,2	0,200	0,2	2,5	
	Хромотитанирование				2,6	
BK8	Сталь У8А	Титанирование	3,3	0,430	1,0	2,7
		Титанооксидирование				13,5
		Хромотитанирование				8,2

Примечание. *v* — скорость резания; *S* — скорость подачи; *t* — глубина резания.



ческим методом фаза  $\text{Me}_2(\text{Ti}_3\text{O}, \text{Ti}_4\text{O})$  является оксикарбонитридом сложного состава.

Как показал анализ результатов исследований, микротвердость покрытий на твердых сплавах зависит в значительной мере от способа насыщения. Максимальная микротвердость установлена для покрытия TiC на сплаве ВК8 после титаноксидирования. Данные работ [2, 7, 8, 14] свидетельствовали о существенных отличиях микротвердости покрытий одного типа, что связано как с особенностями технологических приемов насыщения и строения покрытий, так и с методическими трудностями исследований. Приведенные в работе значения микротвердости могут отражать химическую неоднородность состава покрытия по его толщине, что подтверждается изменением электронной структуры покрытий на основе карбидов переходных металлов [14].

С целью установления влияния защитных покрытий на работоспособность МНТП авторами проведены производственные испытания при обработке резанием сталей разных марок (табл. 2).

Режущие свойства пластин с покрытиями сравнивали с таковыми без покрытий и определяли коэффициент увеличения стойкости. Последний вычисляли как соотношение времени стойкости МНТП с покрытием ко времени стойкости таковых без покрытий. Испытания проводили при продольном точении заготовок сталей разных марок. Как свидетельствуют полученные данные, наиболее высокие результаты показали твердые сплавы после титаноксидирования и хромотитанирования. Положительный эффект от защитных покрытий сказывается больше на МНТП из сплава ВК8, чем из сплава Т15К6.

## Выводы

1. Показана возможность нанесения на поверхность твердых сплавов ВК8 и Т15К6 комплексных покрытий с добавкой титана, хрома, кислорода, азота.

2. В зависимости от метода насыщения на поверхности твердых сплавов формируются слои на основе карбидов TiC,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и оксидов титана.

3. Стойкость МНТП с покрытиями при обработке резанием сталей 20, У8А, 40Х оказывается выше, чем исходных сплавов, в 1,4... 13,5 раз.

1. *Верещака А. С., Третьяков И. П.* Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. — М.: Машиностроение, 1986. — 192 с.
2. *Диффузионные карбидные покрытия* / В. Ф. Лоскутов, В. Г. Хижняк, Ю. А. Куницкий, М. В. Киндрачук. — Киев: Техника, 1991. — 168 с.
3. *Wick C.* Coatings improv tool life, increase productivity // *Manufacturing Eng.* — 1986. — № 97. — P. 26–31.
4. *Bhat D. G., Woerner P. F.* Coatings for cutting tools // *J. of Metals.* — 1986. — 38. — P. 68–69.
5. *Bartsch K., Leonhardt A., Worf E.* Schonherr, preparation, composition and some properties of codeposited  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}_x$  coatings // *J. of Materials Sci.* — 1991. — № 26. — P. 4318–4322.
6. *Veprek S., Reiprich S.* A concept for the design of novel superhard 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., Виницкий И. М.* Тугоплавкие соединения: Справ. — М.: Металлургия, 1976. — 560 с.
9. *Штремель М. А.* Прочность сплавов. — Ч. II: Деформация. — М.: МИСиС, 1997. — 527 с.
10. *Гольдшмидт Х. Дж.* Сплавы внедрения. — М.: Мир, 1971. — 424 с.
11. *Самсонов Г. В., Упадхая Г. Ш., Нешпор В. С.* Физическое материаловедение карбидов. — Киев: Наук. думка. — 456 с.
12. *Андриевский Р. А., Спивак И. И.* Прочность тугоплавких соединений: Справ. — Челябинск: Металлургия, 1989. — 368 с.
13. *Хижняк В. Г., Долгих В. Ю., Карпец М. В.* Структура и свойства покрытий на безвольфрамовых твердых сплавах // *Порошк. металлургия.* — 2003. — № 9/10. — С. 118–123.
14. *Електронна будова та механічні властивості дифузійних покриттів на основі карбиду титану* / В. Г. Хижняк, Я. В. Зауличний, О. В. Хижняк, О. Ю. Гармаш // *Фізика і хімія твердого тіла.* — 2001. — № 1. — С. 105–111.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Нац. техн. ун-т Украины

«Киевский политехнический институт»

Поступила 22.11.2007