

*В. Г. Хижняк, д-р техн. наук, проф.,
М. В. Аршук, асп.,
Т. В. Лоскутова, канд. техн. наук, доц.,
Т. Л. Пересенчук, студ.*

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОГО СПЛАВУ ВК8 З КОМПЛЕКСНИМИ ПОКРИТТЯМИ ЗА УЧАСТЮ АЗОТУ, ТИТАНУ ТА АЛЮМІНІЮ

Національний технічний університет «КПІ», marina351@rambler.ru.

Досліджено фазовий та хімічний склади, структуру, характеристики та експлуатаційні властивості азотованого твердого сплаву ВК8 після дифузійного титаноалітування в суміші порошків титану, алюмінію в закритому просторі. Азотування проводили за температури 540 °С протягом 20 год; титаноалітування – 1050 °С протягом 2 год. Установлено, що на поверхні твердого сплаву після комплексного хіміко-технічного оброблення формується багатошарове покриття з інтерметаліду $AlCoTi_2$, карбиду титану TiC та нітриду титану TiN . Композиція TiC , TiN виконує роль бар'єрного шару, який зупиняє дифузію титану та алюмінію в основу у процесі хіміко-технічного оброблення за високих температур експлуатації. Показано, що стійкість пластин зі сплаву ВК8 з покриттям різанням сталі 12Х18Н9Т збільшилась порівняно зі стійкістю вихідного сплаву в кілька разів.

Суть проблеми. Тверді зносостійкі покриття за участю карбідів, нітридів, боридів перехідних металів широко використовують для підвищення властивостей виробів з твердих сплавів [1–3]. Дослідження останніх років спрямовані на підвищення якості відомих та створення нових видів покриттів, поліпшення методики їх нанесення, розширення номенклатури виробів з твердих сплавів для поверхневого оброблення.

Основна перевага виробів з покриттями полягає у збільшенні терміну експлуатації і залежить від типу покриття, складу твердого сплаву і умов експлуатації. Слід зазначити, що використання багатогранних непереточуваних твердосплавних пластин (БНТП) з покриттями дозволяє підвищити продуктивність праці металооброблен-

ням за рахунок більш високих показників під час різання. При цьому термін експлуатації інструментів з покриттями не зменшується.

До можливих обмежень використання покритих виробів є їх вартість. Збільшення ціни за відомими оцінками [3; 4] може коливатися від 3,0 до 100,0% від вартості вихідного сплаву. Деякі інші обмеження зумовлені технологічними особливостями методів нанесення покриттів та доцільністю покриттів у певних умовах експлуатації.

Результати досліджень причин позитивного впливу тонких твердих покриттів на працездатність БНТП були наведені в багатьох працях [1; 3–7]. Одна з причин очевидна – це висока твердість, яка характерна для покриттів на основі карбідів, нітридів, боридів перехідних металів. Відомо [1], що температура в зоні контактної взаємодії може досягати 1000 °С. Таким чином, покриття повинні поєднувати високу твердість з жароміцністю та жаростійкістю, а утворені в процесі окиснення сполуки виконувати роль сухого мастила.

Крім того, високоякісні покриття повинні мати властивості бар'єра. Таким чином, буде зменшуватися дифузійна взаємодія між покритою БНТП та оброблюваним матеріалом, між покриттям та основою. Виконання останньої умови має бути підтверджено стабільним фазовим і хімічним складом, структурою покриття в широкому діапазоні температур [1; 2; 6; 8; 9].

Для більшості покриттів унаслідок різних коефіцієнтів термічного розширення сполуки покриття та матеріалу основи характерні макронапруження, які виникають на поверхні з охолодженням після закінчення процесу нанесення. Як відомо, карбіди, нітриди перехідних металів мають нижчий за сталі та твердий сплав ВК8 коефіцієнти термічного розширення [10; 11]. Таким чином, у покриттях формуються стискальні напруження, які гальмують виникнення та зростання тріщин нормально до поверхні. Водночас за рахунок стискальних напружень можливе відокремлення покриття від основи. Товщина відокремленого покриття залежить від адгезії з основою та наявності тріщин, пор, гострих кромки, які утворились в процесі нанесення або експлуатації виробів.

Таким чином, композиція покриття – БНТП поєднує позитивні властивості та характеристики покриттів з властивостями основи і за достатніх напружень у покриттях, товщини, дефектності по-

криттів, адгезії з основою має працездатність в кілька разів вищу, ніж без покриття.

Постановка завдання. На практиці металообробки з використанням БНТП відомі одношарові та багатошарові покриття за участю карбїду титану TiC, нїтриду титану TiN та оксиду алюмінію Al₂O₃, нанесені на тверді сплави хїмічним або фізичним осадженням з газової фази (методи CVD, PVD), а також методами хїміко-термічного оброблення (ХТО) [1; 2; 6; 9]. Кількість, або порядок розміщення шарів окремих сполук в покритті визначають перевагу під час експлуатації певної властивості або комплексу властивостей. Композиція шарів TiN, Al₂O₃, TiC (шари перераховані від поверхні до основи) на твердому сплаві відрізняється низьким коефіцієнтом тертя в парі зі сталлю; композиція Al₂O₃, TiN, TiC – високою хїмічною та термічною стабільністю, опором до формування.

Аналіз робіт за дифузійним титануванням заздалегідь азотованих сталей У8А, ШХ15, Х12М і твердих сплавів ВК8 та Т5К10 показали можливість формування на поверхні двошарових комплексних покриттів за участю карбїду титану TiC та нїтриду титану TiN з високими характеристиками [12; 13]. Бар'єрні властивості комплексного покриття за участю сполук TiC, TiN вплинули на хїмічний склад окремих шарів. Кількість заліза після азототитанування в шарі TiC композиції TiC – TiN на сталях, вольфраму та кобальту в шарі TiC такої самої композиції на твердих сплавах, виявилася в кілька разів нижчою, ніж в покриттях після титанування [12; 13].

Перспективність дифузійного двокомпонентного насичення твердих сплавів титаном та алюмінієм показано в роботі [14] відповідно до отриманих результатів [14]; алюміній бере участь у формуванні покриття, проникає в твердий сплав на значну глибину, що приводить до значного перерозподїлу елементів основи. Карбїд титану TiC та інтерметалїд AlCoTi₂ формують окремі шари на зовнішньому боці дифузійної зони.

Припущення щодо доцільності процесу азототитаноалїтування ґрунтується на можливості формування на твердому сплаві ВК8 покриття, яке поєднувало позитивні властивості композиції за участю бар'єрних шарів TiC, TiN з високою мікротвердістю, зносостійкістю, адгезією покриття з основою, жаростійкістю, яка має бути притаманною для сполук зі значним умістом алюмінію. Наукова інформація

про будову та властивості азототитаноалітованих покриттів на сталях наведено в працях [15; 16], на твердих сплавах така інформація має обмежений характер.

Таким чином, метою роботи є встановлення можливості отримання на твердому сплаві ВК8 дифузійних покриттів шляхом азотування в середовищі аміаку з наступним титаноалітуванням, дослідження їх складу, будови та властивостей.

Методика і техніка експерименту. Азотування твердого сплаву ВК8 проводили в середовищі аміаку за температури 540 °С протягом 16 год. Дифузійна металізація титаном та алюмінієм перебігала в закритому реакційному просторі за умов зниженого тиску в контейнері з плавким затвором. Як вихідні реагенти використовували порошки титану та алюмінію, хлористий амоній. Зразки твердого сплаву ВК8 після ХТО були досліджені сучасними методами фізичного матеріалознавства: рентгеноструктурним, мікрорентгеноспектральним, дюрOMETричним, металографічним. Вплив захисних покриттів на експлуатаційні властивості БНТП визначали відомими методами [1; 2].

Результати досліджень. Результати рентгеноструктурного аналізу покриттів на твердому сплаві ВК8 наведено в таблиці. Були досліджені покриття, створені методами дифузійного титанування, титаноалітування, азототитаноалітування.

У покриттях, створених на твердому сплаві ВК8 за пропонуваними методами оброблення (див. таблицю), наявні шари на основі карбіду титану TiC. Лише у процесі азотування фазових та структурних змін в поверхневому шарі твердого сплаву не відбувається. Однак, як було показано, певна кількість азоту, достатня для утворення під час наступного титанування шару нітриду титану TiN, у сплаві ВК8 розчиняється.

Періоди кристалічних ґраток карбіду титану TiC та нітриду титану TiN, одержаних за різними методами, близькі до стехіометричних. Найменших розмірів ґратки TiC досягнуто азототитаноалітуванням 0,4324 нм, тоді як титануванням – 0,4329. Незначне зменшення періоду ґратки зумовлено вмістом у покритті TiC незначної кількості азоту та алюмінію, атомні розміри яких менші за атомні розміри відповідно вуглецю та титану.

Фазовий склад та характеристики дифузійних покриттів на твердому сплаві ВК8

Вид оброблення, температура, °С; час насичення, год	Фазовий склад поверхні	Період кристалічної ґратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа
Титанування 1050; 4	Co ₂ Ti	a=0,4832	1,0	8,0
		c=1,5960		
	TiC	a=0,4329	6,5	30,5
Азотування 540; 20	WC	a=0,2906	-	-
		c=0,2836		
	Co	a=0,2604	-	-
		c=0,6756		
Титанування 1050; 2 з попереднім азотуванням 540; 20	TiC	a=0,4325	3,5	34,0
	TiN	a=0,4226	2,5	27,2
Титаноалітування 1050; 4	AlCoTi ₂ *	a=0,2950	8,5-9,0	12,2
	TiC	a=0,4333	3,0-3,5	29,5
	Зона з підвищеним вмістом кисню та алюмінію	-	14,0	12,5
Титаноалітування 1050; 2 з попереднім азотуванням 540; 20	AlCoTi ₂ *	a=0,2951	4,0	11,5-12,0
	TiC	a=0,4324	2,5	26,0
	TiN	a=0,4221	3,5	23,0

Аналіз отриманих в роботі і вже відомих результатів [1; 2; 9, 13] показав, що внаслідок титанування покриття складається з шару карбиду титану TiC, під шаром якого на межі поділу з основою в інколи розміщується шар Co₆W₆C, а на зовнішньому боці шар AlCo₂Ti. Формування складного карбиду Co₆W₆C та інтерметаліду AlCo₂Ti є наслідком дефіциту вуглецю для утворення фази TiC. Титан у цьому разі підтягує кобальт з основи до поверхні, а карбід WC взаємодіє з кобальтом по реакції, в продуктах якої є складний карбід Co₆W₆C та вуглець. Останній взаємодіє на зовнішньому боці з титаном і утворює TiC.

У процесі азототитанування на сплаві створюється двошарове покриття TiC, TiN. Нітридний шар формується на перших етапах титанування і з досягненням товщини 3,0–3,5 мкм припиняє зростання. Карбідний шар створюється за рахунок вуглецю основи,

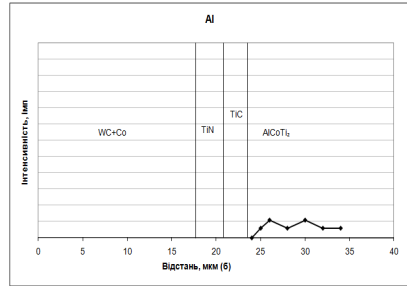
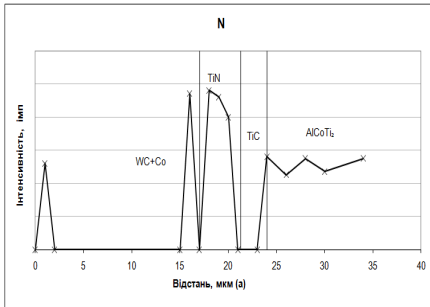
який в процесі насичення дифундує через утворений шар TiN до поверхні. Відомо, що карбід титану TiC та нітрид титану TiN мають однакову гранецентровану кубічну гратку типу NaCl [10; 17], що сприяє утворенню безперервного ряду твердих розчинів. Слід зазначити, що в покриттях за прийнятих умов насичення карбонітридної фази типу Ti(C,N) не було виявлено. Аналіз теплоти утворення (ентальпії) карбіду титану TiC та нітриду титану TiN показав найбільшу ймовірність формування саме нітриду титану [10; 17; 19].

На азоттитаноалітованому сплаві BK8 крім вже відомих сполук TiC, TiN, виявлено наявність фази AlCoTi₂, шар якої розміщений на зовнішньому боці дифузійної зони. Сполуки карбіду алюмінію Al₄C₃, нітриду алюмінію AlN у комплексних покриттях за участю титану та алюмінію на сплаві BK8 не утворюються.

Основною відмінністю азоттитаноалітованого покриття від титаноалітованого є відсутність в першому розвиненої зони з підвищеним умістом алюмінію в основі. Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом було показано, що максимальна концентрація титану в азоттитаноалітованих покриттях спостерігається в шарах TiC, TiN, алюмінію – в шарі AlCoTi₂. Уміст алюмінію обмежений цією сполукою, товщина шару якої становить для умов ХТО 4,0...5,0 мкм.

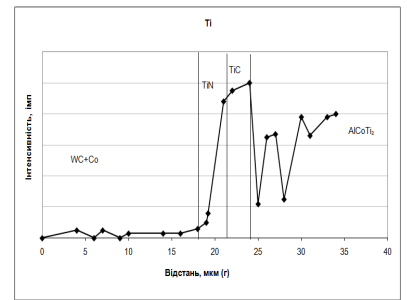
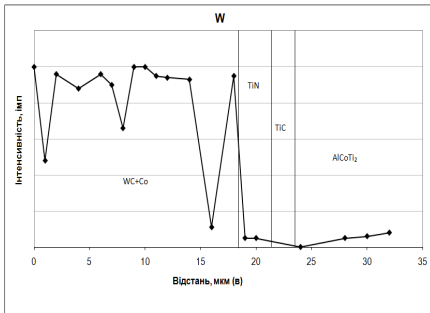
Таким чином, після титаноалітування попередньо азотованого сплаву BK8 утворюється багат шарове покриття за участю карбіду титану TiC, нітриду титану TiN та сполуки AlCoTi₂. Розподіл насичувальних елементів (титану, алюмінію) та елементів основи (вольфраму, кобальту) зумовлено впливом бар'єрної композиції шарів TiN, TiC.

На поперечних шліфах після травлення реактивом Мураками окремі складові покриття TiN, TiC, AlCoTi₂ мають світло-сірий колір з чіткими межами поділу між окремими шарами й основою. Відомо [17; 20], що колір карбіду титану TiC, нітриду титану TiN залежить від хімічного складу. Утворення світло-сірого кольору шарів фаз проникнення зумовлено відхиленням складу покриттів від стехіометричного та наявністю в них певної кількості кисню. Слід зазначити, що покриття майже безпористі; сколів, відшарувань під час охолодження від температури ХТО не виявлено.



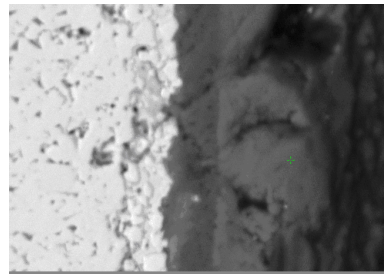
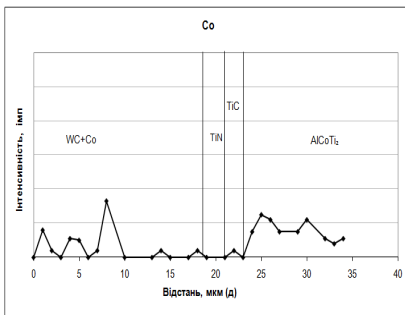
a

б



в

г



д

ж

Рис. 1. Спектральні криві (*a, б, в, г, д*) та розподіл елементів по площині шліфа на твердому сплаві ВК8 (характеристичне рентгенівське випромінювання у вторинних електронах) (*ж*) після азотитаноалітування: азотування $T=540\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 36$ год, титаноалітування $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ год. ($\text{Ti} = 45\%$; $\text{Al} = 5\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 48\%$; $\text{NH}_4\text{Cl} = 2\%$)

Аналіз результатів дюрOMETричних досліджень сплаву ВК8 після ХТО, наведених в таблиці, показав, що мікротвердість по-
224

криттів визначається їх фазовим складом та видом насичення. Максимальну мікротвердість після азототитаноалітування було встановлено для шару на основі карбіду титану TiC – 29,0...29,5 ГПа, та шару на основі нітриду титану TiN – 23,0...24,5 ГПа. Мікротвердість шару інтерметалідної фази на зовнішньому боці покриття була в межах 11,5...12,6 ГПа.

У роботі для визначення впливу підвищених температур на фазовий склад та мікротвердість азототитаноалітованих покриттів на сплаві ВК8 зразки відпалювали за умов зниженого тиску $10^3 - 10^5$ Па за температури 1050 °С протягом 8 год. Було показано, що фазовий склад покриття, товщини окремих шарів, особливості структури залишилися без змін. Водночас мікротвердість шару TiC збільшилася до 29,5...31,5 ГПа, шару $AlCoTi_2$ зменшилася до 9,5...11,0 ГПа, шару нітриду титану TiN залишилась без змін. Установлені зміни мікротвердості після відпалу зумовлені ймовірно рекристалізаційними процесами в шарі $AlCoTi_2$ та підтягуванням вуглецю з основи в шар TiC . Останнє підтверджується незначним збільшенням після відпалу періоду кристалічної ґратки фази TiC з 0,4324 до 0,4328 нм.

Отримане на твердому сплаві комплексне покриття з шару інтерметаліду $AlCoTi_2$ та шарів TiC , TiN , які формують бар'єрну композицію, має надавати вихідному сплаву високу жаростійкість, зносостійкість в умовах реального різання.

Із усіх видів випробувань БНТП основним є визначення стійкості різанням у реальних умовах. У запропонованій роботі були проведені стійкісні порівняльні випробування БНТП із сплаву ВК8 з розробленими покриттями. Порівняльні випробування проводили в жорстких умовах різання відповідно до рекомендацій ВНІТС [21]. Результати випробувань БНТП з покриттями порівнювали з різальними властивостями пластин без покриттів. Величину зносу різального інструменту оцінювали за шириною лунки на задній поверхні, що є об'єктивним критерієм оцінювання стану БНТП. Показник стійкості (коефіцієнт збільшення стійкості) визначали як відношення часу стійкості пластин з покриттями (час до утворення лунки зносу певного розміру на задній поверхні до часу стійкості пластин без покриття). Пластини для випробувань були вибрані з однієї партії. Випробування проводили за поздовжнього точіння заготовок різних сплавів.

Результати порівняльних випробувань БНТП подано на рис. 2, 3. Показано, що стійкість пластин з азоттитаноалітованими покриттями виявилася вищою за стійкість вихідних у декілька разів. Установлено, що максимальний ефект від азоттитаноалітування було отримано точінням сталі 40X13, мінімальний (у 3,9 разу) – точінням сталі 12X18Н9Т.

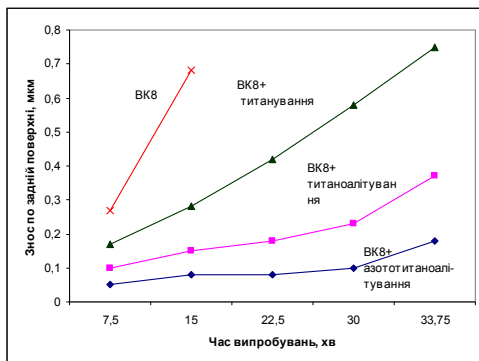


Рис. 2. Кінетика зносу багатогранних непереточуваних твердосплавних пластин з покриттями в разі точіння сталі 12X18Н9Т; швидкість різанням (V) 2,5 м/с; глибина різання (t) 1,0 мм; подача (S) 0,434 мм/об

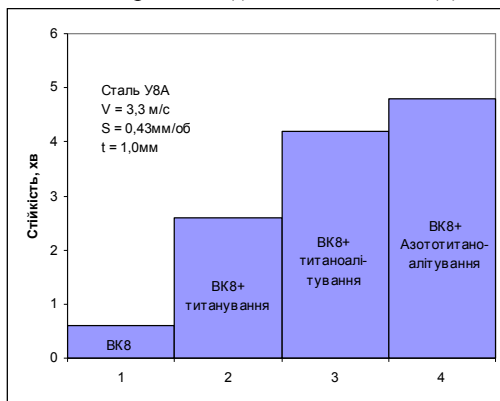


Рис. 3. Гістограми стійкості багатогранних твердосплавних пластин у разі точіння сталі У8А

Таким чином, експериментально встановлено позитивний вплив на властивості БНТП із сплаву ВК8 комплексної ХТО: азотування з наступним титаноалітуванням.

Висновки:

1. Показано можливість азототитаноалітування твердого сплаву ВК8, встановлено фазовий та хімічний склад, структуру, мікротвердість, різальні властивості твердого сплаву після азототитаноалітування.

2. Визначено, що після азототитаноалітування на сплаві ВК8 формується багат шарове покриття за участю сполуки $AlCoTi_2$ та фаз проникнення TiC і TiN. Композиція TiC, TiN обмежує проникнення титану та алюмінію в основу при ХТО та відпалі. Можна вважати, що композиція TiC, TiN є бар'єром, який обмежує проникнення насичувальних елементів в основу при ХТО та стабілізує фазовий склад, властивості покриттів за високих температур.

3. Стійкість БНТП зі сплаву ВК8 у разі оброблення сталей 12Х18Н9Т та У8А порівняно із серійними збільшилася відповідно в 20,0 та 16,4 рази.

Список літератури

1. *Верещака А.С.* Режущие инструменты с износостойкими покрытиями./А.С.Верещака, И.П. Третьяков– М.: Машиностроение, 1986.–192 с.

2. *Лоскутов В.Ф.* Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. / В.Ф.Лоскутов, В.Г.Хижняк, І.С.Погребова, Р.М.Горбатюк, І.Й.Бочар – Тернопіль: Лілея, 1998.–144с.

3. *Bhat D.G., Woerner P.F.* Coatings for cutting tools. Journal of metals.V.38, 1986.– P.68–69.

4.*Wick Charles.* Coatings Improve Tool Life, Increase Productivity.– Manufacturing Engineering. 1996.97. – P. 26–31.

5. *Андрієвський Р.* Синтез и свойства пленок фаз внедрения. Успехи химии. / Р.Андрієвський – 1997, 680. – С. 57–77.

6. *Veprék S., Reiprich S.* A concept for the desing of vel superhard coatings. This Solid, –1995, 268. – P. 64–71

7.*Gille G.* Strength of thin films wiss. Ber. Akad. Wiss. DDR. Zentralinst. Festhoperphys. Und Werkstofforseh. – 1986, №32. – P. 267 – 325.

8. *Коломыщев П.Т.* Жаростойкие диффузионные покрытия./ П.Т. Коломыщев – М.: Металлургия, 1979. – 272с.

9.*Химико-термическая* обработка металлов и сплавов: Справ. / Т.В.Борскенюк, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошнин и др. –М.: Металлургия 1987, – 424 с.

10. *Тугоплавкие соединения.* / Г.В.Самсонов, И.М.Виницкий. – М.: Металлургия, 1978 – 560 с.

11. Мельник В.С. Основное легирование стали. / В.С. Мельник– М.: Металлургия, 1964. – 684 с.
12. Хрущов М.М., Абразивное изнашивание / М.М.Хрущов, М.А.Бабигов.—М.: 1970
13. Брыков Н.Н. Проблема сопротивляемости сталей и сплавов абразивному изнашиванию. Проблемы трибології. / Н.Н. Брыков, М.Н. Брыков. –Хмельницький. ТУП.—№1, 2006.—С. 93-97
14. Хижняк В.Г. Состав и некоторые свойства карбидных покрытий на стали ХВГ. / В.Г. Хижняк, В.И. Король Изв. вузов. Черная металлургия. 2002.–№9.–С.67–68
15. Хижняк В.Г. Структура та зносостійкість карбідних покриттів з ніобієм та хромом на сталі У8А. / В.Г.Хижняк, Т.В.Лоскутова, Ю.Н.Москаленко, В.І.Король Наук. вісті НТУУ «КПІ». – 2002.–№6.–С.94–97.
16. Виноградов В.Н. Абразивное изнашивание./ В.Н.Виноградов, Т.М.Сорокин, М.Г. Колокольников –М.: Машиностроение, 1990.– 224 с.
17. Сторме Э. Тугоплавкие карбиды/ Э.Сторме –М.: Атомиздат, 1970. – 304с.
18. Шпак А.Л. Механічні властивості покриттів на основі титану. / А.Л.Шпак, О.І.Наконечна, Ю.А. Куницький –К.: УМФ НАН України 2005.–80 с.
19. Гольдмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. – М.: Мир. – 1971. – 424с.
20. Яськив О.И. Фазовый состав поверхностного слоя на титане, образующийся при взаимодействии с углерод-азотосодержащей средой. / О.И.Яськив, И.Н.Погрелюк, В.Н. Федирко. – М.:МИТОМ. 2006, №3. – С.35–40.
21. Локтев А.Д. Общемашиностроительные нормативы режимов резания, нормы износа и расхода для резцов с механическим креплением пластин сменных многогранных из безвольфрамовых твердых сплавов/ А.Д.Локтев, В.Я.Крючков, Э.Ф.Эйхман. –М.:НИИМАШ. – 1983.– 410 с.

Хижняк В.Г., Аришук М.В., Лоскутова Т.В., Пересенчук Т.Л. Структура и свойства твердого сплава ВК8 с комплексными покрытиями за участием азота, титана и алюминия // Проблемы тертя та зношування: наук.-техн. зб. – К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2010. – Вип. 54. – С. 218–229.

Исследовано фазовый и химический составы, структуру, характеристики и эксплуатационные свойства азотированного твердого сплава ВК8 после диффузионного титаноалитирования в смеси порошков титана, алюминия в закрытом пространстве. Азотирование проводили при температуре 540 °С, в течение 20 час; титаноалитирование – 1050 °С в течение 2 час. Установлено, что на поверхности твердого сплава после комплексной химико-термической обработки формируется многослойное покрытие из интерметаллида $AlCoTi_2$, карбида титана TiC и нитрида титана TiN . Композиция

TiC, TiN исполняет роль барьерного слоя, который останавливает диффузию титана и алюминия в основу при химико-термической обработке и высоких температурах эксплуатации. Показано, что стойкость пластин из сплава VK8 с покрытием при резании стали 12X18H9T увеличилась по сравнению со стойкостью исходного сплава в несколько раз.

Рис. 3, табл.1, список лит. 21 наим.

Khyzhniak V.G., Arshuk M.V., Loskutova T.V., Peresenchyk T.L. **A structure and properties of carbony of VK8 is with complex coverages after participation of nitrogen, titan and aluminium**

Phase and chemical compositions, structure, descriptions and operating properties of the nitrated carbony of VK8, are investigational, after diffusive titanoalitirovannya in mixture of powders of titan, aluminium in the closed space. Nitriding was conducted at the temperature of 540°C, during 20 hours; titanoalitirovanie – 1050°C; 2 hours. It is set that on-the-spot carbony after complex XTO multi-layered coverage is formed from intermetalida AlCoTi₂, carbide of titan TiC and nitrida of titan TiN. Composition of TiC, TiN carries out the role of bar'ernogo sloya, which stops diffusion of titan and aluminium in basis at XTO and high temperatures of exploitation. It is rotined that firmness of plates from the alloy of VK8 with coverage at cutting 12X18H9T became increased as compared to firmness of initial alloy in once or twice.

Стаття надійшла до редакції 13.10.2010