

Структурообразование функциональных диффузионных титановых покрытий, формирующихся на твердых сплавах типа ТК и ВК

© Э.Э. Бобылёв

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, 350000, Российская Федерация

Показаны результаты диффузионного насыщения титаном режущего твердосплавного инструмента из среды Pb-Bi-Li-Ti. Выявлено, что покрытия формируются на основе карбида титана TiC, в структуре присутствуют фазы интерметаллида Ti₂Co и α-Ti в качестве связки. Кроме того, в покрытиях на пластинах из сплава ВК8 в структуре присутствует карбид вольфрама WC. Обнаружена зависимость скорости роста покрытия от состава твердого сплава: на сплавах группы ТК формируются покрытия большей толщины и микротвердости. Установлено, что скорость роста покрытия снижается с увеличением длительности выдержки пластин в насыщающей среде. При уменьшении температуры скорость формирования покрытия также снижается.

Ключевые слова: *режущий инструмент, твердый сплав, карбид титана, функциональное покрытие, стойкость инструмента*

Введение. В машиностроении и других отраслях промышленности одними из наиболее распространенных инструментальных материалов являются вольфрамкобальтовые и титановольфрамкобальтовые твердые сплавы. Широкое распространение вышеуказанных материалов обусловлено их высокими технологическими и эксплуатационными свойствами: износостойкостью, теплостойкостью, жаростойкостью. Однако современный уровень производства предъявляет к эксплуатационным характеристикам режущего инструмента требования выше, чем могут обеспечить инструментальные материалы. Наиболее эффективным способом придать режущим инструментам те или иные эксплуатационные свойства является изменение элементного и структурно-фазового составов поверхностного слоя материала путем нанесения функциональных покрытий. Для увеличения износостойкости инструментов применяют, как правило, покрытия на основе карбидообразующих элементов, таких как хром, титан, тантал и т. д. Наибольший интерес представляют покрытия на основе карбида титана TiC, который обладает высокими микротвердостью (до 32 000 МПа), теплостойкостью, трибологическими характеристиками.

Для нанесения покрытий на основе TiC применяют различные технологии, но высокий научный и практический интерес представ-

ляет технология диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических расплавов [1, 2].

Формирование титансодержащих покрытий на твердых сплавах является актуальной темой, которая отражается в большом количестве работ [3-7]. Однако большая часть опубликованных работ посвящена структурообразованию покрытий, полученных методами PVD и CVD. Количество работ, посвященных изучению структурообразования диффузионных покрытий на твердых сплавах, значительно меньше [8-10]. В настоящее время изучена кинетика формирования диффузионных покрытий на основе титана в среде четыреххлористого углерода [10]. При использовании такой технологии происходит одновременная адсорбция титана и углерода из насыщающей среды, на поверхности покрываемого изделия формируется слой из карбида титана, диффузионно не связанный с подложкой, что снижает прочность сцепления покрытия. Образуются твердые, но достаточно хрупкие покрытия. Данных недостатков лишены диффузионные покрытия, в частности покрытия, нанесенные из среды легкоплавких жидкометаллических растворов. В настоящее время слабо изучены вопросы интенсивности формирования диффузионных титановых покрытий на твердых сплавах, влияния времени и длительности выдержки пластин в расплавах на формирование покрытий, влияние состава твердого сплава на состав покрытия, его микротвердость и интенсивность формирования.

Целью настоящей работы является анализ процесса формирования функциональных диффузионных титановых покрытий из среды легкоплавких жидкометаллических расплавов.

Методика. Диффузионное титанирование проводили по технологии диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических растворов. Титанированию подвергали пятигранные пластины PNUM-110408 из сплавов BK8, T15K6, исходно не имеющие покрытия.

Покрываемые изделия погружали в ампулу с легкоплавким расплавом эвтектического состава Pb-Bi-Li, в который вводили титан в количестве 3...5 %. Пластины выдерживали в течение 60...90 мин в расплаве в изотермическом режиме при температуре 950...1150 °С в среде инертных газов.

Титанирование проводили в разработанной, запатентованной и изготовленной установке для диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов. Эта установка обеспечивает возможность нанесения покрытия в открытой жидкометаллической ванне в циклическом режиме и совмещения диффузионной металлизации с термической обработкой материала покрываемого изделия.

Перед титанированием пластины были подвергнуты кратковременной (90 мин) высокотемпературной цементации при 1000 °С. Цементация служит для насыщения поверхности инструмента углеродом, за счет которого впоследствии формируется карбид титана TiC. Цементацию проводили с применением технологии вакуумной цементации в среде пропан-бутановой смеси в вакуумной печи ВМІ ВМІСRО.

После титанирования пластины были подвергнуты старению в среде инертных газов при температуре 500...800 °С. Старение проводили для перераспределения углерода по покрытию и выделения второй дисперсной фазы в виде карбида титана.

Твердость пластин проверяли по методу Роквелла и методу микро-Виккерса. Твердость по Роквеллу определяли на твердомере ТК-2М по стандартной методике, по шкале «А». Металлографические исследования проводили на косых микрошлифах. Структуру и микротвердость материала-основы определяли на микротвердомере ПМТ-3, микротвердость диффузионного слоя и переходной зоны — на микротвердомере INCA Durascan при нагрузке 0,3 гс.

Состав поверхностного слоя и переходной зоны исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа. При этом использовали растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7500F и спектрометр INCA x-sight. Данный спектрометр предназначен для определения зависимости интенсивности рентгеновского излучения от длины волны (энергии кванта).

Фазовый состав покрытий определяли на многофункциональном рентгеновском дифрактометре ДРОН-7М. Съёмку дифрактограмм вели на излучении CuK_α при напряжении 30 кВ, силе тока 20 мА. Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF-2.

Обсуждение и результаты. В ходе экспериментов выявлено, что диффузионное насыщение твердосплавного инструмента титаном приводит к формированию на его поверхности функционального покрытия, основным элементом которого является карбид титана TiC. Микрофотографии покрытия показаны на рис. 1, 2.

Кроме карбида титана TiC, покрытия содержат элементы материала-основы: карбид вольфрама WC, интерметаллид Ti₂Co, а также α-Ti в качестве связки (рис. 2, 3).

Измерение микротвердости по глубине образца (рис. 4) показало, что покрытие позволяет увеличить микротвердость поверхностных слоев до 31 000 МПа за счет большого содержания карбида титана TiC. Так, покрытие на сплаве BK8, формирующееся при температуре 1100 °С, имеет микротвердость поверхности 24 750 МПа (рис. 5, а), у твердого сплава T15K6 при той же температуре формируется покрытие микротвердостью 30 000 МПа (рис. 5, б). При диффузионном

насыщении при меньших температурах микротвердость покрытия также снижается. Это объясняется снижением интенсивности образования карбида титана TiC, количество которого в покрытии определяет степень увеличения микротвердости по сравнению с материалом-основой.

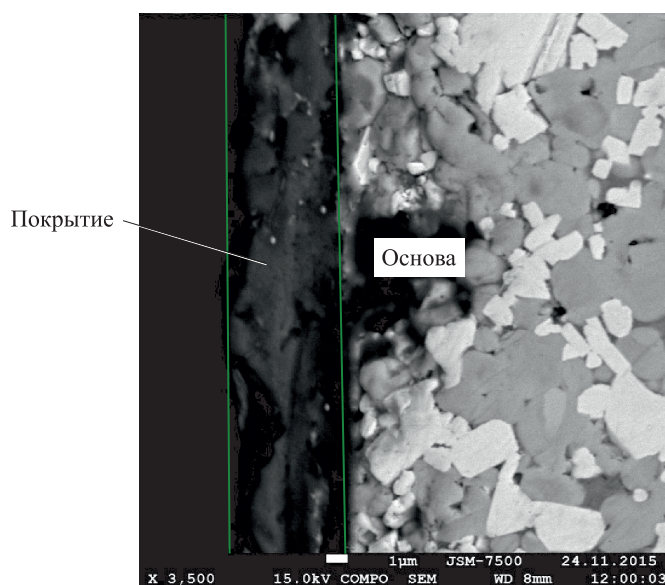


Рис. 1. Покрытие на поверхности пластины из твердого сплава T15K6

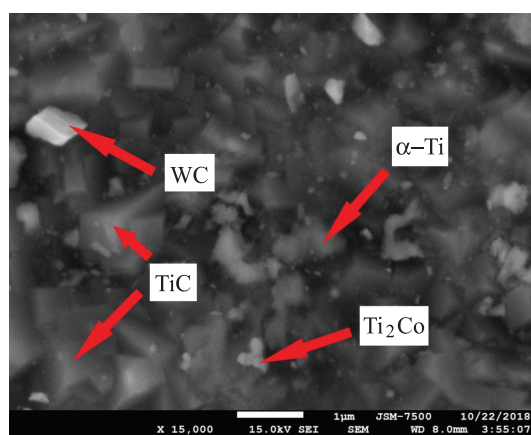


Рис. 2. Структура поверхностного слоя пластины из сплава T15K6 после нанесения покрытия на основе карбида титана

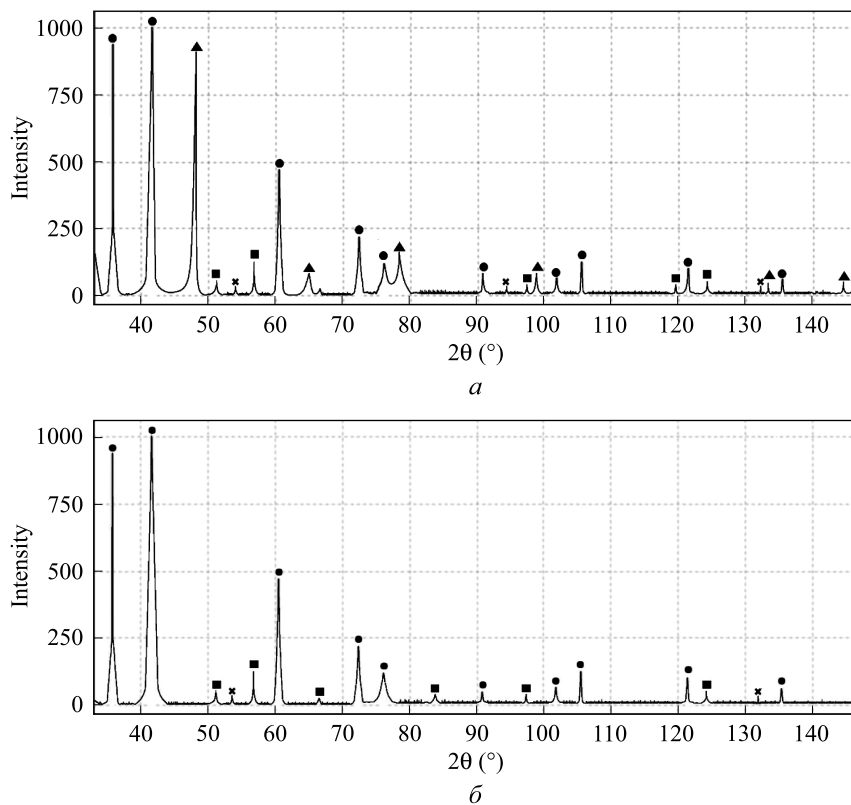


Рис. 3. Рентгенограммы поверхности твердосплавных инструментов с диффузионным титановым покрытием ВК8 (а) и Т15К6 (б):

● – TiC; ■ – α-Ti; ▲ – WC; * – Ti₂Co

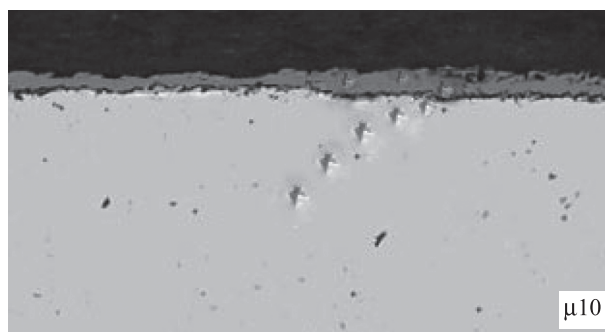


Рис. 4. Измерение микротвердости на пластине из твердого сплава ВК8

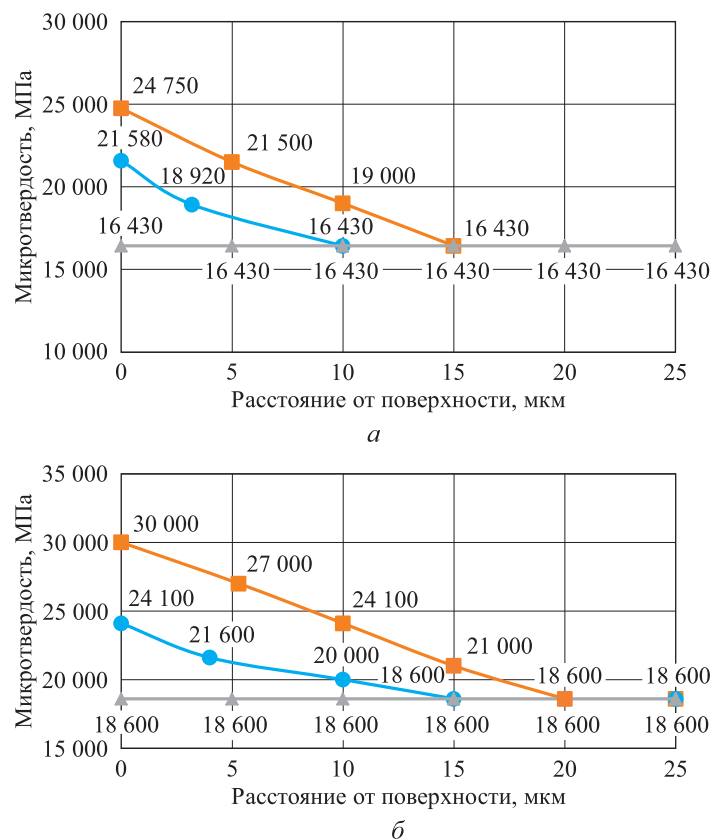


Рис. 5. Распределение микротвердости по поверхности пластин из сплавов BK8 (а) и T15K6 (б) в зависимости от температуры диффузионного насыщения:

—■— температура насыщения 1100 °С; —●— температура насыщения 1000 °С;
—▲— без обработки

Основными технологическими параметрами, оказывающими влияние на структурообразование диффузионных титановых покрытий, являются температура диффузионного насыщения, длительность процесса и состав покрываемого материала.

В ходе исследований было выяснено, что длительность нанесения покрытия влияет на скорость роста диффузионных слоев и, как следствие, на толщину покрытия. При нанесении покрытия на сплав BK8 при температуре 1000 °С в течение 30 мин скорость роста покрытия составляет 0,066 мкм/мин, формируется покрытие толщиной 2 мкм. При аналогичных режимах на сплаве T15K6 формируется покрытие толщиной 2,6 мкм, скорость роста покрытия составляет 0,086 мкм/мин. При увеличении времени выдержки до 60 мин наблюдается увеличение толщины покрытия при одновременном снижении скорости его роста. Так, для сплава BK8 скорость роста покрытия уменьшается в 1,2 раза и составляет 0,053 мкм/мин, тол-

щина покрытия — 3,2 мкм. Для сплава Т15К6 скорость роста покрытия уменьшается в 1,3 раза и составляет 0,066 мкм/мин, при этом толщина покрытия — 4 мкм. При увеличении выдержки до 120 мин происходит дальнейшее снижение скорости роста покрытия и разницы в толщине покрытий на сплавах ВК8 и Т15К6. При длительных выдержках скорость роста покрытий и их толщина на сплавах ТК и ВК практически равны. Так, на сплаве ВК8 скорость роста покрытия снижается в 1,47 раза и составляет 0,036 мкм/мин, при этом формируется покрытие толщиной 4,3 мкм. На сплаве Т15К6 скорость роста покрытия снижается в 1,65 раза и составляет 0,04 мкм/мин, за время выдержки формируется покрытие толщиной 4,8 мкм.

Очевидно, что при увеличении выдержки пластин в расплаве наблюдается снижение интенсивности формирования покрытия, и график, характеризующий скорость роста покрытия, приобретает форму экспоненты (рис. 6, 7). Снижение интенсивности роста толщины покрытия можно объяснить блокирующим действием карбида титана на диффузию элементов в глубь покрываемого материала, так как механизм формирования покрытия заключается в гетеродиффузии титана и углерода, а также кобальта и вольфрама, с образованием частиц карбида титана. Также можно выделить более низкую микротвердость покрытий и переходной зоны покрытие—матрица, меньшую глубину переходной зоны и покрытий на сплавах ВК по сравнению с покрытиями, нанесенными на сплавы ТК в аналогичных режимах.

Повышение температуры увеличивает скорость формирования покрытий, однако на сплавах ТК и ВК скорость роста и, как следствие, толщина покрытия изменяются по-разному (см. рис. 6, 7). При повышении температуры с 1000 °С до 1100 °С скорость роста покрытий увеличивается на начальном этапе нанесения: на сплаве Т15К6 — в 1,3 раза (с 0,086 мкм/мин до 0,116 мкм/мин); на сплаве ВК8 — в 1,6 раза (с 0,066 мкм/мин до 0,106 мкм/мин). Если сравнивать изменение скорости роста покрытий на твердых сплавах, то можно выявить большее снижение скорости при нанесении покрытий при высоких температурах, чем при низких. Также при длительности насыщения 120 мин скорости роста покрытий, наносимых при высоких и при низких температурах, сближаются (см. рис. 7).

Таким образом, с увеличением температуры диффузионной металлизации и времени выдержки изделий в расплаве увеличивается твердость покрытия и переходной зоны, а также их толщина. Однако применение длительных выдержек нецелесообразно из-за блокировки диффузии карбидообразующих элементов в глубь покрываемого изделия.

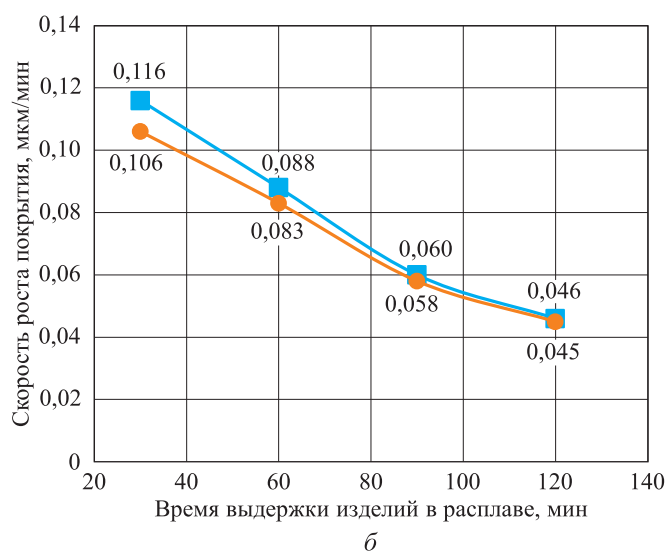
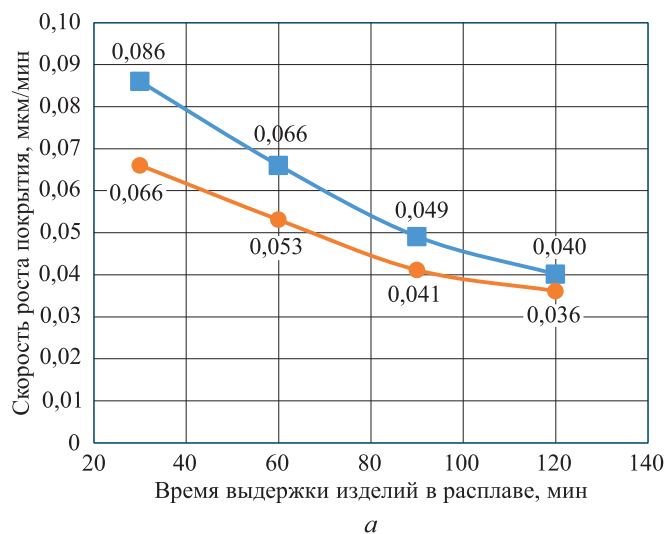
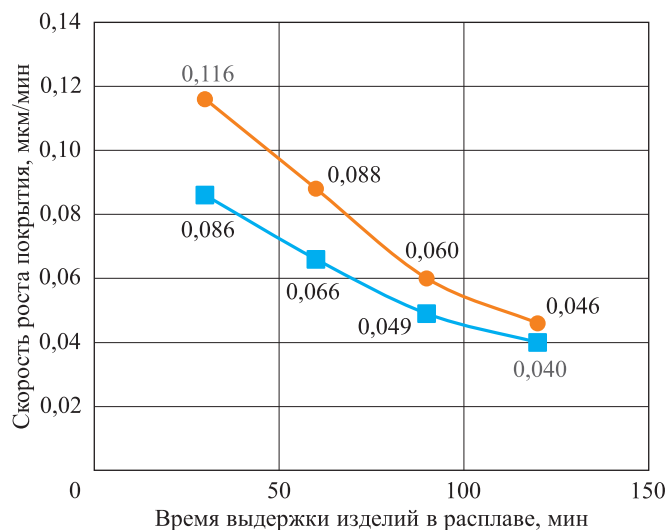


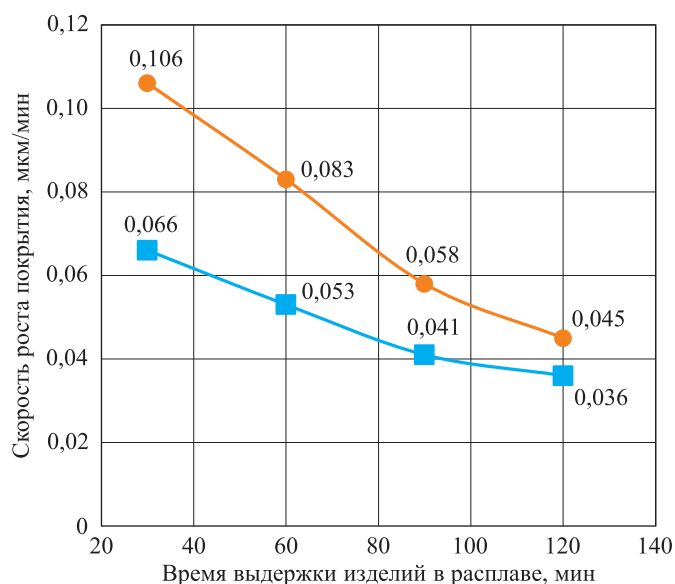
Рис. 6. Зависимость скорости роста покрытия от состава покрываемого твердого сплава и времени выдержки пластин в расплаве при температуре 1000 °C (а) и 1100 °C (б):

—■— T15K6; —●— BK8

Исследования показали, что элементный состав покрываемого твердого сплава оказывает значительное влияние на кинетику формирования покрытий. Зависимость толщины покрытия от длительности выдержки пластин в расплаве показана на рис. 8. Так, наиболее интенсивный рост покрытий, наибольшая толщина переходной зоны, а также наибольшая твердость покрытий наблюдаются на твердых сплавах с меньшей концентрацией кобальта.



а



б

Рис. 7. Зависимость скорости роста покрытия Т15К6 (а) и ВК8 (б) от времени и температуры нанесения:

—■— 1000 °С; —●— 1100 °С

Таким образом, на структурообразование функциональных диффузионных титановых покрытий в среде легкоплавких жидкометаллических растворов на пластинах из твердых сплавов группы ТК и ВК оказывают влияние температура и длительность выдержки пластин в расплаве, а также их элементный состав.

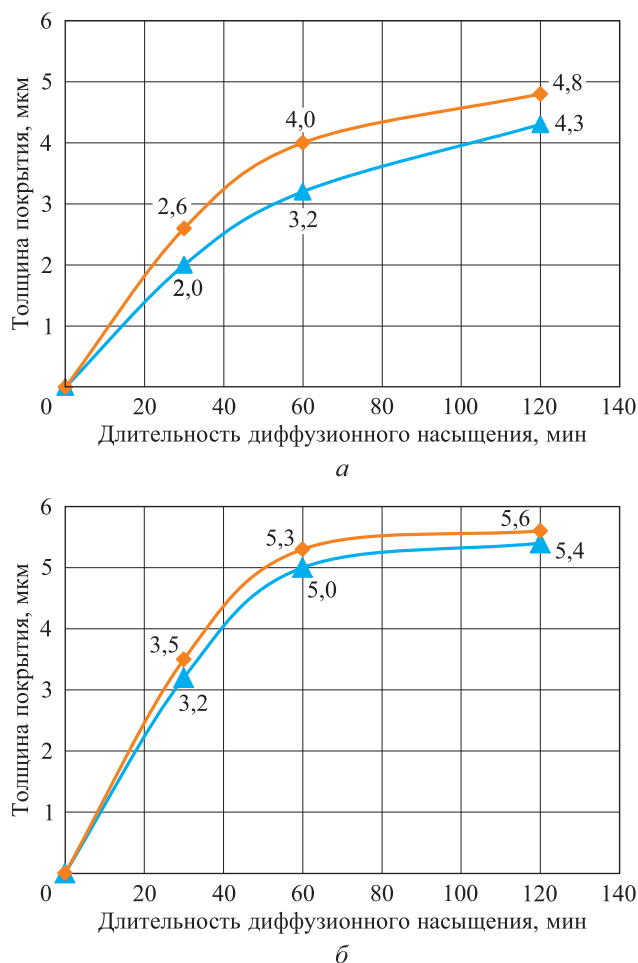


Рис. 8. Зависимость толщины покрытий от времени выдержки пластин T15K и VK8 в расплаве при температурах 1000 °C (а) и 1100 °C (б):

— VK8; — T15K6

Выводы

1. Диффузионное насыщение пластин из твердых сплавов группы ТК и ВК из среды Pb-Bi-Li-Ti ведет к формированию на их поверхности покрытий на основе карбида титана. Микротвердость покрытий может достигать 30 000 МПа.

2. Увеличение температуры диффузионного насыщения ведет к интенсификации роста покрытия, а также к повышению микротвердости поверхностных слоев покрываемого материала.

3. Увеличение длительности выдержки пластин в расплаве ведет к постепенному затуханию интенсивности роста покрытия, что можно объяснить затруднением диффузии титана в покрываемое изделие через сформировавшийся слой карбидов титана, а также диффузии углерода к титану.

4. Элементный состав покрываемого изделия оказывает значительное влияние на структурообразование покрытия: на сплавах группы ТК формируется покрытие большей толщины и микротвердости, чем на сплавах группы ВК при аналогичных режимах.

Финансирование: исследования выполнены по гранту, предоставленному Российским фондом фундаментальных исследований, договор № 18-38-00382.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Соколов А.Г., Бобылёв Э.Э. Кинетика формирования покрытий на базе карбида титана, нанесенных по технологии диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических растворов, на сплавах типа ТК и ВК. *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*, 2016, № 2 (71), с. 59–69.
- [2] Sokolov A.G., Bobyl'ov E.E. Diffusion Saturation by Titanium from Liquid-Metal Media as Way to Increase Carbide-Tipped Tool Life. *Solid State Phenomena*. 2017, vol. 265, pp. 181–186.
- [3] Платонов Г.Л., Аникин В.Н., Аникеев А.И. Изучение роста износостойких слоев из карбида титана на твердых сплавах. *Порошковая металлургия*, 1980, № 8, с. 48–52.
- [4] Sandgren J.-E. Structure and properties of TiN coatings. *Thin Solid Films*, 1985, vol. 128, pp. 21–44.
- [5] Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. и др. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими методами. *УФМ*, 2007, т. 8, № 3, с. 171–246.
- [6] Андреев А.А., Кунченко В.В., Шулаев В.М., Китаевский К.М., Челомбитко А.Н. Исследование многослойных вакуумно-дуговых износостойких покрытий, подвергнутых термообработке. *Сб. докл. Международной научно-технической конференции «Пленки-2002»*. МИРЭА, 2002, с. 206–209.
- [7] Daniel J., Soucek P., Záborský L., Buršíková V., Stupavská M., Vašina P. On the effect of the substrate to target position on the properties of titanium carbide/carbon coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 328, pp. 462–468. DOI: 10.1060/j.surfcoat.2017.06.076
- [8] Соколов А.Г., Мансиа Салахалдин. Механизм и особенности формирования диффузионных никель-медных покрытий из среды легкоплавких жидкометаллических растворов на твердых сплавах. *Технология металлов*, 2012, № 2, с. 38–43.
- [9] Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А., Киндрачук М.В. *Диффузионные карбидные покрытия*. Киев, Техника, 1991, 168 с.
- [10] Рева А.Т., Горбач В.Г., Кулыба Н.А., Бильченко А.В. *Способ получения диффузионных покрытий*. А.С. 1145051 СССР. 1985. Бюл. № 10.

Статья поступила в редакцию 28.12.2018

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Бобылёв Э.Э. Структурообразование функциональных диффузионных титановых покрытий, формирующихся на твердых сплавах типа ТК и ВК. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2019, вып. 1.

<http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2019-1-1845>

Бобылёв Эдуард Эдуардович — старший преподаватель кафедры «Системы управления и технологические комплексы», Кубанский государственный технологический университет. Область научных интересов: материаловедение (в машиностроении); формирование структуры и свойств поверхности деталей, изготовленных из конструкционных материалов путем нанесения на их поверхность функциональных покрытий; порошковая металлургия и композиционные материалы. e-mail: ebobylev@mail.ru

Structuring the functional diffusion titanium coatings formed on the solid alloys of WC-Co and TiC-WC-Co types

© E.E. Bobylyov

Kuban State Technological University, Krasnodar, 350000, Russia

The article investigates the process of diffusion saturation by titanium of the cutting carbide-tipped tool from Pb-Bi-Li-Ti medium. It is found out that the coatings are formed on the basis of titanium carbide TiC, the structure also contains such constituents as intermetallides Ti₂Co and α -Ti as the binding substances. Besides, the structure of the WC-8%Co alloy coatings has tungsten carbide WC. The microhardness of the coatings on the WC-8%Co alloy can be 24750 MPa, and on the 15%TiC-WC-6%Co alloy — 30,000 MPa. Furthermore, the coating growth rate depends on the solid alloy composition, so on the 15%TiC-WC-6%Co alloy the coatings are formed more intensively. In addition, the coating growth rate decreases with an increase in the duration of the plates' exposure in a saturating medium. The coating growth rate at a temperature 1100 °C changes from 0.116 μ /min at the time of saturation 30 min to 0.046 μ /min at the time of saturation 120 min for the 15%TiC-WC-6%Co alloy. The coating growth rate on the WC-8%Co alloy changes from 0,106 μ /min to 0,045 μ /min. With decreasing temperature, the rate of coating formation also decreases.

Keywords: cutting tool, solid alloy, titanium carbide, functional coating, tool life

REFERENCES

- [1] Sokolov A.G., Bobylyov E.E. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) — Obrabotka Metallov — Metal Working and Material Science*, 2016, no. 2 (71), pp. 59–69.
- [2] Sokolov A.G., Bobylyov E.E. *Solid State Phenomena*, 2017, vol. 265, pp. 181–186.
- [3] Platonov G.L., Anikin V.N., Anikeev A.I. *Poroshkovaya metallurgiya — Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1980, no. 8, pp. 48–52.
- [4] Sandgren J.-E. *Thin Solid Films*, 1985, vol. 128, pp. 21–44.
- [5] Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Azarenkov N.A., Kirik G.V., Erdybaeva N.K., Ponaryadov V.V. *Uspekhi fiziki metallov — Progress in Physics of Metals*, 2007, vol. 8, no. 3, pp. 171–246.
- [6] Andreev A.A., Kunchenko V.V., Shulaev V.M., Kitaevskiy K.M., Chelombitko A.N. Issledovanie mnogosloynnykh vakuumno-dugovykh iznosostoykikh pokrytiy, podvergnutykh termoobrabotke [Investigation of multi-layer vacuum-arc wear-resistant coatings subjected to heat treatment]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii “Plenki-2002”* [Proc. of International Scientific and Technical Conference “Films-2002”]. Moscow, MIREA Publ., 2002, pp. 206–209.
- [7] Daniel J., Soucek P., Zábranský L., Buršíková V., Stupavská M., Vašina P. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 328, pp. 462–468.
DOI: 10.1060/j.surfcoat.2017.06.076
- [8] Sokolov A.G., Mansia S. *Tekhnologiya metallov — Technology of Metals*, 2012, no. 2, pp. 38–43.
- [9] Loskutov V.F., Khizhnyak V.G., Kunitskiy Yu.A., Kindrachuk M.V. *Difuzionnye karbidnye pokrytiya* [Diffusion carbide coatings]. Kyiv, Tekhnika Publ., 1991, 168 p.

- [10] Reva A.T., Gorbach V.G., Kulyba N.A., Bilchenko A.V. *Sposob polucheniya diffuzionnykh pokrytiy* [The method of obtaining diffusion coatings]. Inventor's Certificate USSR, no. 1145051, 1985.

Bobylev E.E., senior lecturer of the Control Systems and Technological Complexes Department, Kuban State Technological University. Research interests: materials science (in mechanical engineering); formation of the structure and surface properties of parts made of structural materials by applying functional coatings to their surface; powder metallurgy and composite materials. e-mail: ebobylev@mail.ru