

ИЗНОСОСТОЙКИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КАРБИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ И ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ

Шматов А.А. (БНТУ, Минск, Беларусь), Побережный С.В.
(ГНУ ИПМ, Минск, Беларусь)

Comparative properties (microhardness, wear resistance) of the multicomponent carbide coatings, produced by high-temperature (1100 °C) thermochemical heat treatment of Fe-C and hard alloys, are examined. Treatment with optimal compositions of the multicomponent powder media permit increasing the wear resistance of tool steels by the factor of 30 - 70.5 and hard alloy by the factor of 4.1 – 6.6 as compared with untreated alloys. This significant improvement of wear resistance of multicomponent diffusive carbide coatings is due to the formation of heterogeneous microstructure containing complex alloyed carbides with 2-30% mutually soluble one- or two- saturating elements.

Введение. Наиболее перспективным направлением в области повышения износостойкости и долговечности инструмента и деталей машин является разработка многокомпонентных покрытий на основе карбидов, которые обладают комплексом высоких физико-химических и механических свойств [1]. Однако процессы нанесения многокомпонентных карбидных покрытий на железоуглеродистые и твердые сплавы изучены недостаточно. Наибольшее число работ посвящено двухкомпонентным карбидным покрытиям, а по трех- и четырехкомпонентным карбидным покрытиям информация крайне ограничена [2-19].

Известные методы поверхностного упрочнения не всегда могут сформировать карбидные покрытия, одновременно легированные несколькими тугоплавкими металлами. К лучшим способам осаждения на поверхность изделий тугоплавких соединений относится CVD процесс, активируемый плазмой. Этот метод позволяет получать многослойные и многокомпонентные покрытия, однако каждый слой состоит из тугоплавких соединений, в том числе карбидов, на основе одного и редко двух легирующих металлов. Данный процесс трудоемок и энергоемок, мало производителен и требует применения дорогостоящего вакуумного оборудования [19].

До настоящего времени широкое промышленное применение получил порошковый способ химико-термической обработки (ХТО) с использованием герметичных контейнеров [7]. Вместе с тем этот простой и недорогой метод ХТО позволяет быстро разрабатывать различные типы многофазных и многокомпонентных карбидных покрытий.

Целью настоящей работы явилось (i) проведение сравнительного анализа структуры и важнейших свойств (микротвердости и износостойкости) одно-, двух- и трехкомпонентных диффузионных карбидных слоев, полученных на железоуглеродистых и твердых сплавах методом ХТО, (ii) установление причины высоких показателей свойств многокомпонентных карбидных покрытий.

Методы исследований. Одно-, двух- и трехкомпонентные карбидные покрытия на железоуглеродистых и твердых сплавах были получены высокотемпературным методом ХТО. Диффузионные карбидные покрытия в системах на основе насыщающих элементов: Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn, Cr-Ti-Mo, Cr-V-Mo, Cr-V-Mn и Cr-V-Nb наносили на инструментальные стали У8 (0,8 %C), 7Х3 (0,7 %C, 3 %Cr), Х12 (2 %C, 12 %Cr) и серый чугун СЧ 20, а на твердые сплавы Т15К6 (79% WC, 15% TiC и 6% Co) и ВК8 (92% WC and 8% Co) наносили карбидные слои, полученные в насыщающих смесях на основе: Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mo, Cr-V-Mo, Cr-V-Nb и Ti-V-Mo. Образцы из сталей, чугуна и твердых

сплавов помещали в контейнер из жаропрочной стали, заполненный специально приготовленной порошковой насыщающей смесью, которую герметично защищали плавким затвором. Затем контейнер с образцами был загружен в электрическую печь, разогретую до температуры 1100 °С, где выдерживали в течение 6 ч. Насыщающую смесь получали методом алюминотермии путем восстановления оксидов металлов алюминием в порошковых смесях следующего состава, мас. %: 98 % (50 % Al_2O_3 + 35 % Me_xO_y + 15 % Al) + 2 % NH_4Cl , где оксиды Me_xO_y = Cr_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , Nb_2O_5 являлись поставщиком карбидообразующих металлов. Предварительно восстановленную смесь размалывали и просеивали. Когда в нее добавляли активатор (2 % NH_4Cl), смесь для ХТО была готова к употреблению.

Для изучения структуры и фазового состава карбидных покрытий применяли микроструктурный, рентгеноструктурный, дюрOMETрический и микрорентгеноспектральный анализы.

Испытания на абразивную износостойкость карбидных слоев на сталях и чугуна, имеющие большую практическую пользу, проводили на машине типа ХБ-4 при скорости вращения абразивного круга 0,5 м/с, радиальной подаче испытываемого образца 1 мм на оборот и статической нагрузке 1 МПа. Показатель относительной износостойкости K_w карбидных диффузионных покрытий при абразивном изнашивании определяли по формуле $K_w = \Delta m_2 / \Delta m_1$, где Δm_1 - потеря массы образца с покрытием, Δm_2 - тоже без покрытия.

Испытания на износ твердосплавных режущих пластин с карбидными покрытиями проводили путем токарного точения низколегированной конструкционной стали 40Х (0,4% С, 1% Cr) (для твердого сплава Т15К6) и серого чугуна (для твердого сплава ВК8) при следующих условиях резания: скорость резания – 100 м/мин, подача – 0,2 мм/об., глубина резания – 1 мм. Показатель относительной износостойкости K_w карбидных покрытий определяли по формуле $K_w = t_2/t_1$, где t_1 - время работы твердосплавных режущих пластин без покрытий при критериальном значении лунки износа 0,8 мм, t_2 - время работы твердосплавных режущих пластин с покрытиями при критериальном значении лунки износа 0,5 мм.

При построении сравнительных диаграмм (рис.1-4) для данного сочетания насыщающих элементов учитывали только тот состав порошковой смеси, при котором достигаются наибольшие значения свойств. Причем при двухкомпонентном насыщении железоуглеродистых и твердых сплавов варьировали три состава смесей, а при трехкомпонентном насыщении – семь составов.

Результаты и их обсуждение. Высокотемпературная химико-термическая обработка железоуглеродистых и твердых сплавов в синтезированных многокомпонентных порошковых средах приводит к формированию сплошных многокомпонентных покрытий на основе комплексных карбидов толщиной 25-80 мкм на сталях, 55-140 мкм на чугуна и 4-10 мкм на твердых сплавах.

С теоретической точки зрения высокотемпературные процессы формирования многокомпонентных и многофазовых карбидных покрытий имеют сложную природу и являются результатом диффузионного взаимодействия насыщающих карбидообразующих металлов с углеродом железоуглеродистой и твердосплавной матрицы. Диффузионное насыщение поверхности железоуглеродистых и твердых сплавов карбидообразующими металлами в порошковых средах сопровождается перераспределением элементов подложки из-за влияния насыщающих элементов, например, градиент химического потенциала хрома влияет на диффузионный поток углерода, и т.д. Сами условия формирования многокомпонентных диффузионных карбидных слоев (неболь-

шая продолжительность насыщения, большая мощность диффузионного источника, сравнительно быстрое охлаждение с температуры насыщения и т. д., т.е. когда большую роль играет кинетический фактор) также далеки от равновесных. Кроме того, на образование карбидов кроме углерода и металлов - диффузантов оказывают влияние другие элементы (например, кобальт, вольфрам, титан твердосплавной основы, алюминий – восстановитель оксидов насыщающих элементов и т.д.). По этим причинам высокотемпературная химико-термическая обработка приводит к образованию неравновесного фазового состава карбидных слоев, который не соответствует равновесным диаграммам состояния соответствующих карбидных систем.

Результаты исследований износостойкости K_w и микротвердости H_v одно -, двух - и трехкомпонентных карбидных покрытий, полученных на различных железоуглеродистых и твердых сплавах в исследованных системах насыщающих элементов, приведены на рис. 1 - 4.

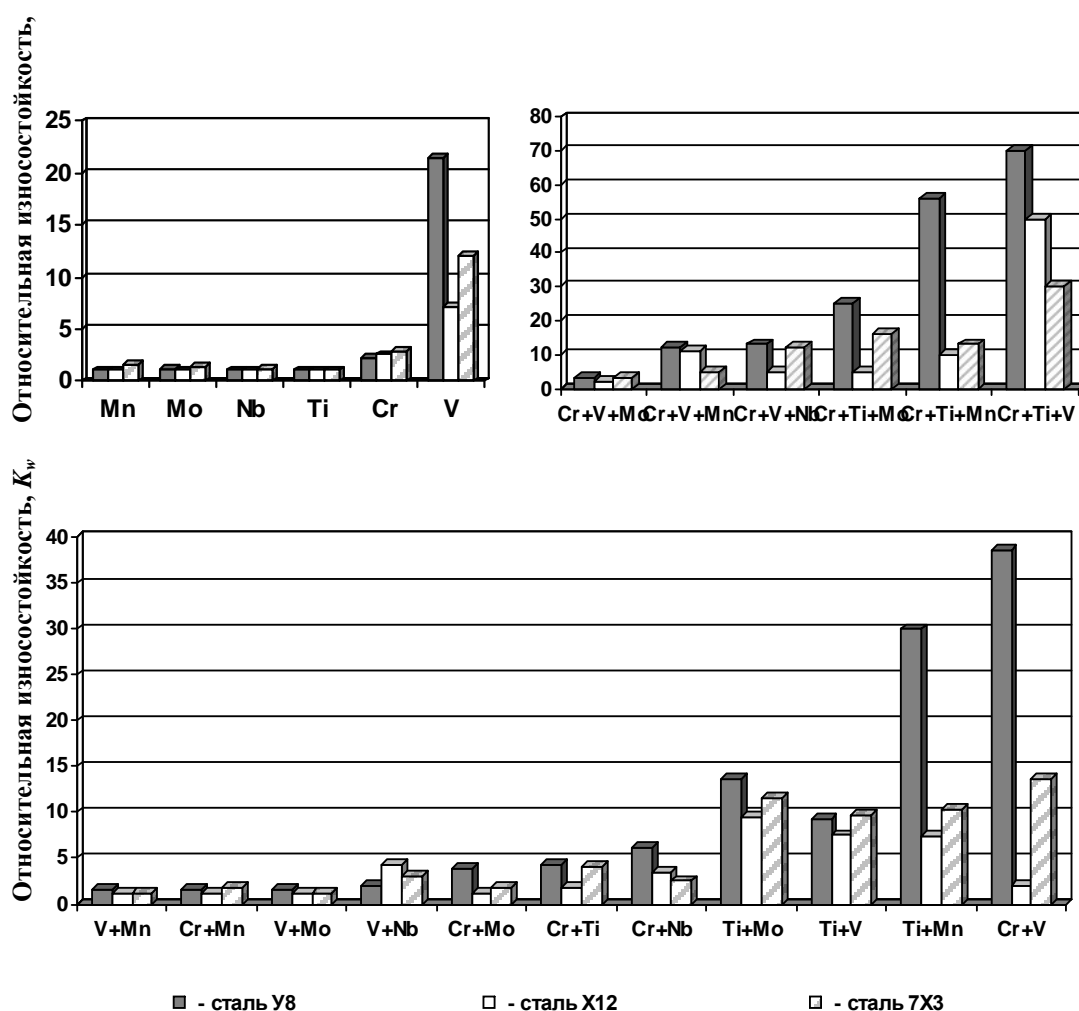
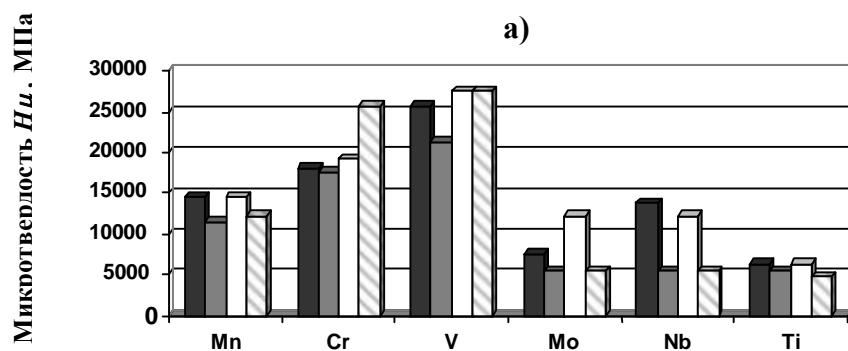


Рис. 1. Сравнительная диаграмма износостойкости однокомпонентных (а) трехкомпонентных (б) и двухкомпонентных (в) карбидных диффузионных покрытий:

при абразивном изнашивании:

режим ХТО: $T = 1100^\circ\text{C}$, $\tau = 6$ ч;

условия испытаний: $p = 1$ МПа, $v = 0,5$ м/с, абразив – электрокорунд



При насыщении Fe-C сплавов **Mo**, **Nb** и **Ti** получен слой: из тонкой несплошной карбидной зоны, твердость которой не удастся точно замерить и зоны α -твердого раствора

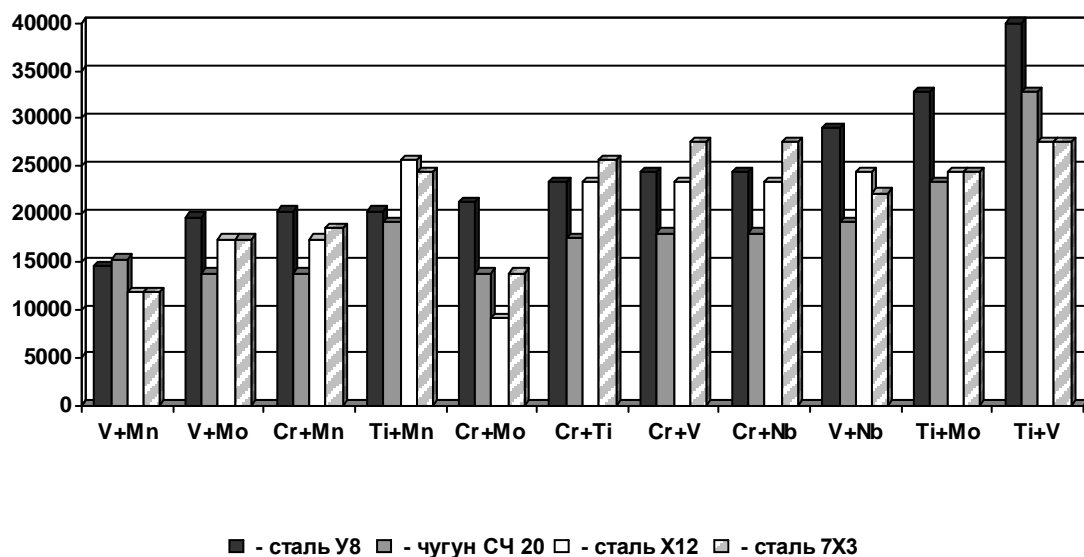
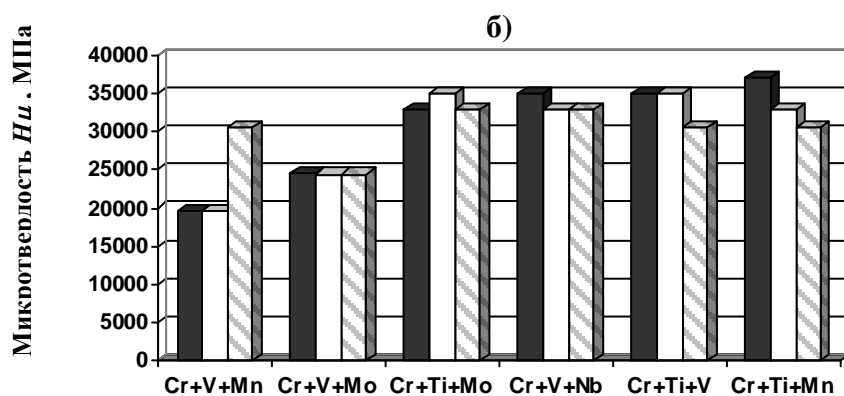


Рис. 2. Сравнительная диаграмма микротвердости однокомпонентных (а), трехкомпонентных (б) и двухкомпонентных (в) карбидных диффузионных покрытий: режим ХТО: $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 6\text{ ч}$

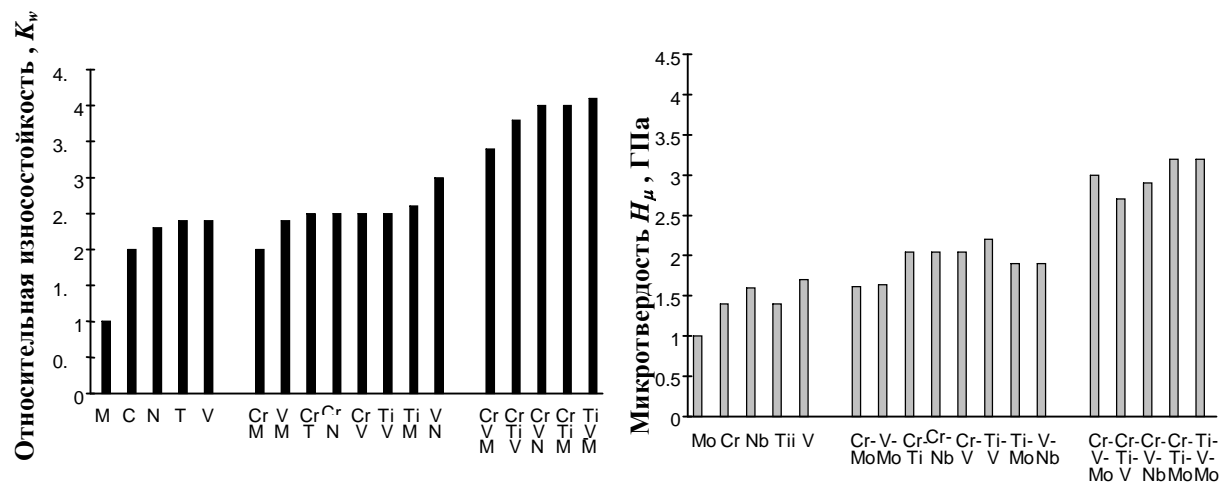


Рис. 3. Сравнительная диаграмма максимальной износостойкости и микротвердости карбидных покрытий на твердом сплаве ВК8

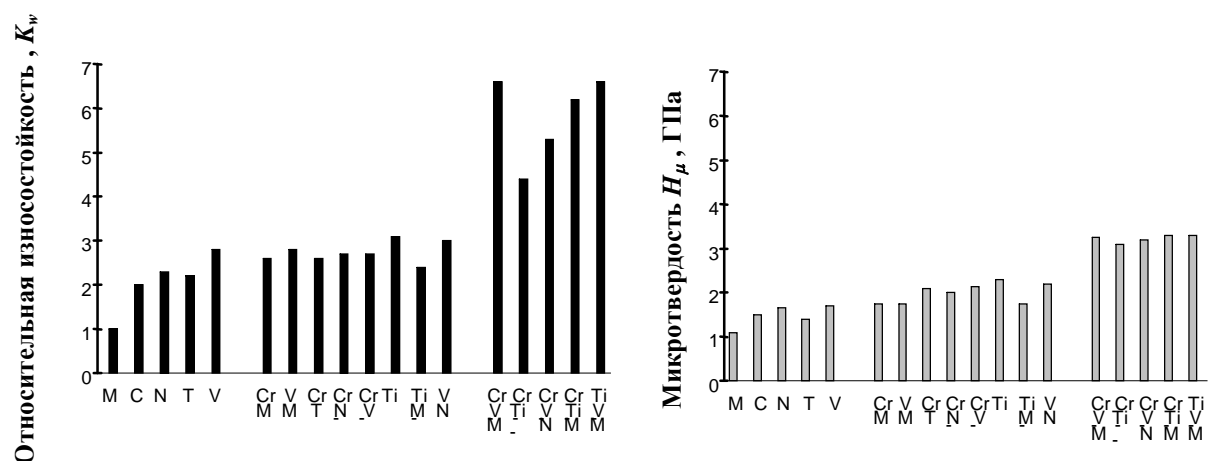


Рис. 4. Сравнительная диаграмма максимальной износостойкости и микротвердости карбидных покрытий на твердом сплаве Т15К6

Обобщенные сравнительные данные по износостойкости, микротвердости и толщине карбидных покрытий, полученные на некоторых железоуглеродистых и твердых сплавах, представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Относительная износостойкость K_w , толщина δ , и микротвердость H_μ , диффузионных карбидных покрытий, полученных на стали У8

Вид покрытий	K_w	H_μ , ГПа	δ , мкм
Однокомпонентные	1,1-21,4	13,8-25,7	7-35
Двухкомпонентные	1,5-38,7	14,5-40,0	15-80
Трехкомпонентные	3,9-70,5	19,7-37,1	20-75

Таблица 2. Относительная износостойкость K_w , толщина δ , и микротвердость H_μ , карбидных покрытий на твердых сплавах Т15К6 и ВК8

Вид покрытий	K_w		H_μ , ГПа		δ , мкм	
	Т15К6	ВК8	Т15К6	ВК8	Т15К6	ВК8
Однокомпонентные	1-2,8	1-2,4	11,0-17,0	10,0-17,0	7-10	7-12
Двухкомпонентные	2,4-3,1	2-3	17,4-23,0	16,1-22,0	4-10	6-9
Трехкомпонентные	4,4-6,6	3,4-4,1	31,0-33,0	27,0-32,0	4-10	5-7

Из рис. 1, 2 видно, что при диффузионном насыщении железоуглеродистых сплавов в смесях на основе Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn формируются многокомпонентные карбидные покрытия с наиболее высокими значениями микротвердости ($\max H_z = 40000$ МПа для стали У8) и абразивной износостойкости ($\max K_w = 70,5$ для стали У8). Следует отметить, что высокие значения абразивной износостойкости двух- и трехкомпонентных карбидных покрытий в указанных системах обусловлены тем, что твердостью карбидных фаз, входящих в состав диффузионного слоя соизмерима с твердостью абразивных частиц, а абразивная износостойкость зависит от соотношения этих величин [20,21]. Сравнительные данные (рис. 3, 4) показывают, что после ХТО твердых сплавов в смесях на основе Cr-V-Mo, Cr-Ti-Mo и Cr-V-Nb образуются многокомпонентные карбидные покрытия с наиболее высокими показателями износостойкости ($\max K_w = 4,4$ для ВК6, $\max K_w = 6,6$ для Т15К6) и микротвердости ($\max H_z = 32500$ МПа).

В результате сравнительного анализа всех исследуемых систем выбраны следующие оптимальные составы порошковых сред по основным компонентам, при которых абразивная износостойкость карбидных покрытий на стали У8 максимально повысилась (в частности, Cr-Ti-Mn слоев - в 57 раз, Cr-Ti-V слоев - в 70,5 раза):

для Cr-Ti-V системы: $25\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + 50\% \text{TiO}_2 + 25\% \text{V}_2\text{O}_5$

для Cr-Ti-Mn системы: $12,5\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + 12,5\% \text{TiO}_2 + 75\% \text{MnO}_2$

Оптимальные составы порошковых смесей по основным компонентам, при которых максимально повысилась износостойкость карбидных покрытий на твердых сплавах Т15К6 и ВК8 (в 4,5 - 6,5 раз) следующие:

для Cr-Ti-Mo системы: $25\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + 50\% \text{TiO}_2 + 25\% \text{MoO}_3$

для Cr-V-Mo системы: $25\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + 50\% \text{V}_2\text{O}_5 + 25\% \text{MoO}_3$

для Cr-V-Nb системы: $25\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + 50\% \text{V}_2\text{O}_5 + 25\% \text{Nb}_2\text{O}_5$

Структуры некоторых трехкомпонентных карбидных слоев, полученных на сталях и твердых сплавах в оптимальных насыщающих смесях, представлены на рис. 5, 6.

На основании анализа полученных результатов (табл. 1-2, рис. 1-4) установлено, что по износостойкости и микротвердости двух- и трехкомпонентные карбидные покрытия превосходят однокомпонентные. Согласно исследований Шматова А.А [16-18, 22] такая закономерность объясняется: (i) формированием гетерогенной структуры покрытия на основе сложнолегированных карбидов металлов IV – VI групп, в которых растворены от 2 до 30% одного или двух насыщающих элементов, (ii) большим содержанием (до 50-85%) в покрытии карбидов, имеющих в силу своей физической и кристалло-химической природы высокие механические и триботехнические свойства т.е. комплексных карбидов титана и ванадия на поверхности сталей или комплексных карбидов титана, ванадия, ниобия и хрома на поверхности твердых сплавов, (iii) высокой текстурованностью (до 98% от теоретической) карбидных зерен на основе ванадия.

Повышение износостойкости диффузионных карбидных слоев напрямую зависит от их толщины, если рассматриваются карбиды одного структурного типа и физико-химической природы. Оптимальной считается такая толщина карбидных слоев, при которой они обладают наилучшей сопротивляемостью износу, наименьшей хрупкостью и хорошей адгезией с основой, что определяется структурой и фазовым составом покрытий, условиями их эксплуатации и другими причинами. Оптимальная толщина карбидных покрытий, образованных на железоуглеродистых сплавах может варьироваться в широких пределах: для сталей от 15 до 80 мкм, для чугуна от 30 до 140 мкм. Для твердых сплавов оптимальной считается толщина покрытий 4 - 7 мкм. Нанесение на твердые сплавы более толстых слоев сопровождается образованием хрупкой интерметаллидной η -фазы, которая приводит к отслаиванию карбидных покрытий.

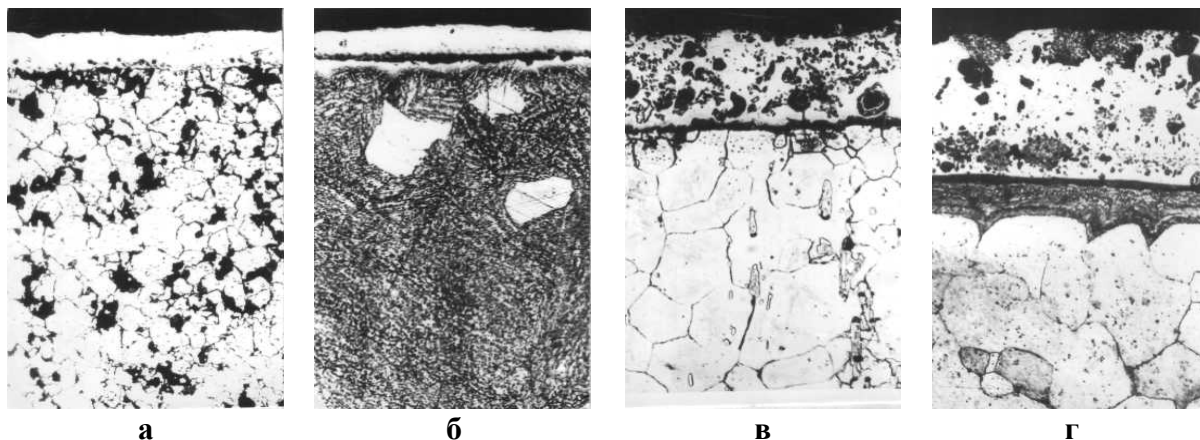


Рис. 5. Микроструктуры оптимальных карбидных слоев на сталях X12 (а, в) и У8 (б, г), полученных при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 6$ ч (?320)

Составы насыщающих смесей по основным компонентам:

а, б - 25% Cr_2O_3 + 50% TiO_2 + 25% V_2O_5 в, г - 12,5% Cr_2O_3 + 12,5% TiO_2 + 75% MnO_2

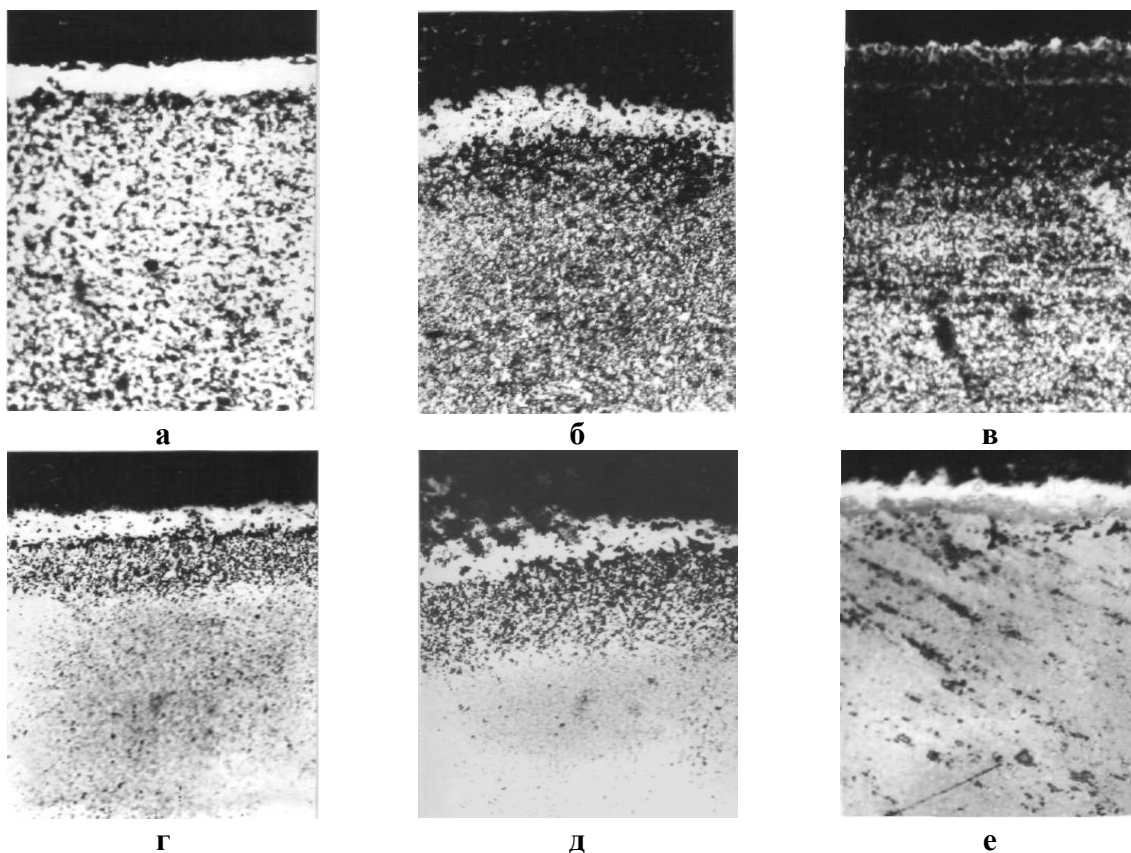


Рис. 6. Микроструктуры оптимальных карбидных слоев на твердых сплавах Т15К6 (а, б, в) и ВК8 (г, д, е), полученных при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 6$ час. (?320). Составы насыщающих смесей по основным компонентам:

а, г - 25% Cr_2O_3 + 50% TiO_2 + 25% MoO_3

б, д - 25% Cr_2O_3 + 50% V_2O_5 + 25% MoO_3

в, е - 25% Cr_2O_3 + 50% V_2O_5 + 25% Nb_2O_5

Промышленные испытания свидетельствуют о том, что нанесение многокомпонентных карбидных покрытий на различные виды твердосплавного и стальной инструмента позволяет значительно увеличить их износостойкость.

Результаты испытаний стальных форсунок, распыляющих малярные составы, с Cr-Ti и Cr-V карбидными покрытиями и направляющих для навивки пружин с Ti-Mn карбидным слоем показали, что стойкость такого инструмента повысилась в 2 - 10 раз выше, по сравнению с серийным. Нанесение Cr-Ti-V карбидного покрытия на пресс-формы для прессования железного порошка повышает их износостойкость в 2 - 3 раза выше, по сравнению с твердосплавными.

Многочисленные производственные испытания твердосплавных неперетачиваемых режущих пластин при токарном точении различных сталей и сплавов показали, что химико-термическая обработка в оптимальных Cr-Ti-Mo и Cr-V-Mo насыщающих смесях, позволяет увеличить стойкость твердосплавных пластин в 4 - 6,5 раз выше, по сравнению с необработанными. Твердосплавные концевые фрезы различных диаметров (4 - 8 мм) с Cr-Ti-Mo, Cr-V-Mo и Ti-V-Mo карбидными покрытиями прошли промышленные испытания в условиях фрезерования изделий из закаленной штамповой стали ДИ23 с твердостью HRC 60; в результате износостойкость диффузионно упрочненных фрез возросла в 6 - 20 раз, по сравнению с неупрочненными.

Выводы.

1. Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия, нанесенные на железоуглеродистые и твердые сплавы, превосходят по микротвердости и износостойкости однокомпонентные;

2. Наиболее высокими значениями свойств обладают двух- и трехкомпонентные карбидные покрытия, полученные на железоуглеродистых сплавах в системах на основе Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn, на твердых сплавах в системах на основе Cr-V-Mo, Cr-Ti-Mo и Cr-V-Nb. Разработанные многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия повышают абразивную износостойкость сталей в 30 - 70,5 раза, а износостойкость твердых сплавов - в 4,4 - 6,6 раза.

3. Установлено, что более высокая износостойкость многокомпонентных диффузионных карбидных покрытий на железоуглеродистых и твердых сплавах по сравнению с однокомпонентными, достигается за счет формирования гетерогенной структуры на основе сложнoleгированных карбидов металлов IV - VI групп, в которых растворены от 2 до 30% одного или двух насыщающих элементов.

Список литературы: 1. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. - М.: Металлургия, 1976. - 560 с. 2. Лунина, М.Н. Упрочнение поверхности стали карбидами Ti и Cr. / М.Н. Лунина // Металловед. и термич. обр. мет. - 1993. - №2. - с. 18-20. 3. Многокомпонентное диффузионное насыщение сталей карбидообразующими элементами / Н.Я. Кудрявцева [и др.] // Изв. Вузов. Чер. Металлургия. - 1994. - №6. - С. 40-43. 4. Хижняк, В.Г. Физико-химические условия нанесения двухкомпонентных карбидных покрытий в хлорных средах. / В.Г. Хижняк // Изв. Вузов Чер. Мет. - 1998. - №7. - С. 6-10. 5. Лоскутова Т.В. Комплексное насыщение углеродистых сталей и твердых сплавов ниобием и хромом.: Автореф. дис. ... канд.техн.наук: 05.16.01/ Т.В. Лоскутова; Киев. политех. ин-т. - Киев, 2004 - 20 с. 6. Хижняк, В.Г. Разработка физико-химических и технологических основ нанесения на поверхность сталей и твердых сплавов двухкомпонентных покрытий на основе карбидов переходных металлов для повышения служебных характеристик изделий: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.16.01 / В.Г. Хижняк; Нац. акад. наук Украины. - Киев, 1998 - 24 с. 7. Много-

компонентные диффузионные покрытия. / Ляхович Л.С. [и др.] – Минск: Наука и техника, 1974. – 288 с. **8.** Мартынюк, М.Н. Исследование и оптимизация процессов получения износостойких диффузионных покрытий: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / М.Н. Мартынюк. - Минск, 1973. - 214 с. **9.** Структура, фазовый состав износостойких покрытий (Ti,Zr)C, полученных магнетронным способом / О.В. Гусев [и др.] // Поверхн. слой, точ. и эксплуат. Свойства деталей машин: Тез.докл. семин., Москва, 25 мая 1990. – М., 1990. – С. 36. **10.** Громов, Ю.Н. Хромотитанирование порошковых твердых сплавов / Ю.Н.Громов, Н.Я. Кудрявцева, В.В. Котляров // Изв. вузов Чер. металлургия. - 1990. - №10. - С. 40-41. **11.** Ленская, Т.Г. Диффузионное взаимодействие в системе твердый сплав с покрытием – обрабатываемый материал / Т.Г. Ленская // Исслед. тверд. сплавов /Всес. н.-и. и проект. ин-т. тугоплав. мет. и тверд. сплавов (ВНИИТС).- М., 1991.- С.151-155. **12.** Хижняк, В.Г. Нанесение защитных покрытий на безвольфрамовые твердые сплавы. / В.Г. Хижняк, М.В. Карпец, В.Ю. Долгих // Порош. Металлургия (Киев). - 2003. - №9. - С.118-123. **13.** Хижняк, В.Г. Нанесение карбидных покрытий на безвольфрамовые твердые сплавы. / В.Г. Хижняк, В.Ю. Долгих, В.И. Король // Изв. вузов. Чер. металлургия.- 2002. - №1. - С. 75-76. **14.** Громов, Ю.Н. Химико-термическая обработка сталей и сплавов /Ю.Н. Громов, Н.Я. Кудрявцева, В.А. Котофеев // Хим. методы обраб. поверхностей неорган. матер.: Тез. докл. 3 Всес. семин., Москва, 23-24 мая 1991 г.-М., 1991. - С. 44. **15.** Бякова, А. В. Изучение условий получения, состава и свойств карбидных покрытий на железе и сталях: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / А. В. Бякова. - Киев, 1976. - 210 с. **16.** Шматов, А.А. Многокомпонентное диффузионное насыщение твердых сплавов карбидообразующими металлами / А.А. Шматов, С.В. Побережный // Порошковая металлургия.- 2007. - №30 - С. 252-257. **17.** Шматов, А.А. Структура и фазовый состав диффузионных Cr-Ti-Mo карбидных слоев на твердом сплаве / А.А. Шматов, С.В. Побережный // Вестник Брестского государственного технического университета - 2007. - № 4 - С. 17-22. **18.** Шматов, А.А. Соппротивляемость изнашиванию диффузионных Cr-Ti-Mo и Cr-V-Nb карбидных слоев, полученных на твердом сплаве / А.А. Шматов, С.В. Побережный // Сварка и родственные технологии - 2007. - №9 - С. 15-23. **19.** Hocking, M.G. Metallic and Ceramic Coatings. Production, Properties and Applications / M.G. Hocking, V. Vasantasree, P.S. Sidky. – London, New York: 2000. - 518 p. **20.** Хрущов, М.М. Абразивное изнашивание / М.М. Хрущов, М.А. Бабичев. - М.: Наука, 1970. – 252 с. **21.** Крагельский, И.В. Основы расчетов на трение и износ / И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов.- М.: Машиностроение, 1977.- 526 с. **22.** Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия на железоуглеродистых сплавах / Л.Г. Ворошнин, А.А. Шматов, Б.Б. Хина, С.Д. Башлак. – Минск: БНТУ, 2007. – 470 с.

Сдано в редакцию 29.01.2009