УДК 67.017

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА БАЗЕ КАРБИДА ТИТАНА, НАНЕСЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ ДИФФУЗИОННОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ СРЕДЫ ЛЕГКОПЛАВКИХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, НА СПЛАВАХ ТИПА ТК И ВК

А.Г. СОКОЛОВ, доктор техн. наук, профессор
Э.Э. БОБЫЛЁВ, аспирант
(*КубГТУ, г. Краснодар*)

Поступила 18 января 2016
Рецензирование 11 марта 2016
Принята к печати 20 апреля 2016

Соколов А.Г. – 350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Кубанский государственный технологически университет,
e-mail: Sag-51@bk.ru

Приведены результаты исследований процесса диффузионного титанирования твердых сплавов типа ТК и ВК из среды легкоплавких жидкометаллических растворов. Описана технология, обеспечивающая формирование на твердых сплавах качественных работоспособных износостойких титановых покрытий. Толщина получаемого покрытия варьируется в зависимости от температуры и времени выдержки и составляет от 2,6 до 5,6 мкм на сплавах типа ТК; от 2 до 5,4 мкм на сплавах типа ВК. Твердость получаемых покрытий зависит от температуры нанесения покрытия и режимов предварительной цементации и составляет от 24 100 до 30 000 МПа для сплавов типа ТК; от 21 580 до 24 750 МПа для сплавов типа ВК. Исследована кинетика формирования диффузионных титановых покрытий на твердых сплавах. Исследована микроструктура получаемых покрытий, при этом выявлено, что покрытия состоят из двух слоев: само покрытие и переходная зона, величина и твердость которой зависят от режимов предварительной цементации и режимов нанесения покрытия. Исследована зависимость толщины получаемых покрытий от времени выдержки пластин в расплаве, от температуры нанесения покрытий, от состава покрываемого твердого сплава. Выявлено, что покрытия, формирующиеся на сплавах типа ТК, обладают большей толщиной и твердостью.

Ключевые слова: диффузионные титановые покрытия, твердые сплавы, свойства покрытий, кинетика формирования покрытий, предварительная цементация, стойкость инструмента.

DOI: 10.17212/1994-6309-2016-2-59-69

Введение

При производстве деталей машин значительную часть технологического процесса занимают операции механической обработки. Наиболее распространен инструмент, изготовленный из твердых сплавов и обладающий высокой твердостью, износостойкостью, теплостойкостью. Однако несмотря на все достоинства твердосплавного инструмента, интенсификация производства, автоматизация процесса обработки, необходимость в обработке труднообрабатываемых материалов предъявляют все более высокие требования к эксплуатационным свойствам режущего инструмента.

Эксплуатационные свойства режущих инструментов могут быть существенно улучшены нанесением на их поверхность покрытий. Для нанесения покрытий на твердосплавный инструмент в настоящее время наиболее широко используются три способа: первый – это метод

химического осаждения покрытий, второй – метод физического осаждения, третий – химико-термическая обработка [1–3].

Метод химического осаждения покрытий CVD (Chemical Vapor Deposition) основан на получении различного рода покрытий вследствие гетерогенных химических реакций в парогазовой среде, окружающей покрываемый инструмент. Основной элемент покрытия восстанавливается из галогенидов металла водородом в присутствии других компонентов газовой смеси (аммиак, окись углерода и т. д.). Наибольшее распространение при использовании CVD нашли следующие соединения: TiC, TiCN, TiN, Al_2O_3. Общими недостатками CVD-технологий являются сложность оборудования, необходимость использования ядовитых и взрывоопасных газов и соединений [4, 5].

Метод физического осаждения покрытий PVD (Physical Vapor Deposition) основан на осаждении с предварительной ионизацией элементов покрытия в парообразном агрегатном состоянии на твердой подложке. Недостатками технологий формирования PVD являются: сложность технологического оборудования, требующая использования вакуумной техники, ограниченная по форме номенклатура покрываемых изделий, малая толщина покрытий и необходимость нанесения многослойных покрытий [5, 6].

Одним из самых распространенных методов улучшения эксплуатационных характеристик режущего инструмента является химико-термическая обработка (ХТО). Сущность ХТО заключается в нагреве и выдержке при заданной температуре изделий в активных твердых, жидких или газовых средах, в результате чего вследствие диффузионных процессов в поверхностных слоях изделий изменяется элементный и структурно-фазовый состав, а следовательно, и свойства этих поверхностных слоев (поверхностное легирование) [5, 7, 8]. Среди методов ХТО наибольшее распространение получили: цементация, азотирование, нитроцементация, цианирование, алитирование, борирование и т. д. Наиболее эффективной технологией ХТО применительно к твердым сплавам является разработанный нами способ диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических растворов [9].

Существует большое количество работ, в которых затрагиваются вопросы формирования различных покрытий на твердых сплавах [10–14]. Однако большинство из них посвящены кинетике формирования покрытий, нанесенных методами PVD и CVD. Количество исследований, описывающих кинетику формирования покрытий на твердых сплавах, полученных методами диффузионной металлизации, незначительно [14,15]. В настоящий момент изучена кинетика формирования диффузионных покрытий на основе титана, наносимых в среде четыреххлористого углерода [15, 16]. Для данного способа характерна одновременная адсорбция из насыщающей среды титана и углерода, что приводит к образованию на поверхности изделия слоя карбида титана, диффузионно не связанного с основным материалом покрываемого изделия, что снижает прочность сцепления покрытия с основой. При этом само покрытие обладает высокой твердостью и хрупкостью. Данных недостатков лишены покрытия, нанесенные по технологии диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических растворов. Однако для разработки оптимальных режимов диффузионного титанирования из среды легкоплавких жидкометаллических растворов необходимо изучение кинетики формирования диффузионных титановых покрытий на твердых сплавах в зависимости от режимов их нанесения. На данный момент остаются неисследованными следующие вопросы: зависимость толщины покрытия от режимов диффузионного насыщения, зависимость микротвердости титановых покрытий от режимов нанесения покрытия и состава покрываемого твердого сплава, зависимость стойкости режущих пластин, имеющих диффузионное титановое покрытие от режимов нанесения покрытия и состава покрываемого сплава.

Целью данной работы является анализ кинетики формирования титановых покрытий, нанесенных на твердосплавной инструмент по технологии диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических растворов.

Методика

Покрытие наносилось путем диффузионной металлизации с применением разработанной нами технологии [9] посредством погружения твердосплавных пластин в ампулу с легкоплавким расплавом и их выдержки в изотермическом

режиме в среде инертных газов. Использовались твердосплавные шестигранные пластины WNUM-080404, пятигранные пластины PNUM-110408 из сплавов ВК8, Т5К10, Т15К6. В качестве легкоплавкого расплава, осуществляющего доставку элемента к поверхности покрываемого изделия, использовался расплав эвтектического состава свинец-висмут-литий, в который в заданном количестве вводился титан.

Перед нанесением покрытия пластины были подвергнуты кратковременной высокотемпературной цементации. Цементация служит для насыщения поверхности инструмента углеродом, за счет которого впоследствии формируется покрытие. Цементация проводилась с применением технологии вакуумной цементации в среде пропан-бутановой смеси.

Нанесение покрытия проводилось в разработанной нами установке для диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов [17]. Данная установка обеспечивает возможность нанесения покрытий в открытой жидкометаллической ванне в циклическом режиме и совмещения процесса диффузионной металлизации с термической обработкой материала покрываемого изделия.

Исследования по оценке влияния диффузионных титановых покрытий на стойкость режущего инструмента проводились путем натурных испытаний при токарной обработке резанием. Токарная обработка осуществлялась проходными резцами с механическим креплением пластин. Использовались твердосплавные пятигранные пластины из сплавов ВК8, ВК12, Т15К6, Т5К10 без покрытия и с титановыми диффузионными покрытиями, нанесенными по предлагаемой технологии. Характеристики стойкости инструмента определялись при точении прутков, изготовленных из стали У10 после закалки и среднего отпуска, твердостью 43…45 HRC, и из серого чугуна СЧ20, твердостью 200…240 HB.

Токарная обработка стали проводилась при скорости резания 130 м/мин, подачей 0,8 мм/об, глубиной резания 1 мм. Чугун обрабатывался при скорости резания 100 м/мин, подачей 0,052 мм/об, глубиной резания 1 мм. За период стойкости принималось время, за которое инструмент терял режущие свойства.

Твердость пластин проверялась по методу Роквелла и методу микроВиккерса. Твердость по Роквеллу определялась на твердомере ТК-2М по стандартной методике по шкале «А». Металлографические исследования проводились на микрошлифах, подготовленных по стандартной методике. Исследования по определению толщины покрытий, их структуры и микротвердости осуществлялись на микротвердомере ПМТ-3.

Для выявления структуры покрытия применялся метод термического травления, заключающийся в нагреве образцов в течение 10…15 мин при температуре 450…500 ºС в воздушной среде. При этом структурные составляющие основы и покрытия окрашиваются в разные цвета в зависимости от скорости их окисления.

Анализ результатов исследований

В ходе исследований было установлено, что при диффузионном насыщении твердосплавного инструмента из среды легкоплавких жидкометаллических растворов титаном на его поверхности формируется покрытие величиной 4…6 мкм. Микрофотография сплава Т15К6 с нанесенным диффузионным титановым покрытием представлена на рис. 1.

В ходе испытаний, проводимых по вышеописанной методике, установлено, что стойкость инструмента зависит от таких свойств сформировавшегося на его поверхности покрытия, как

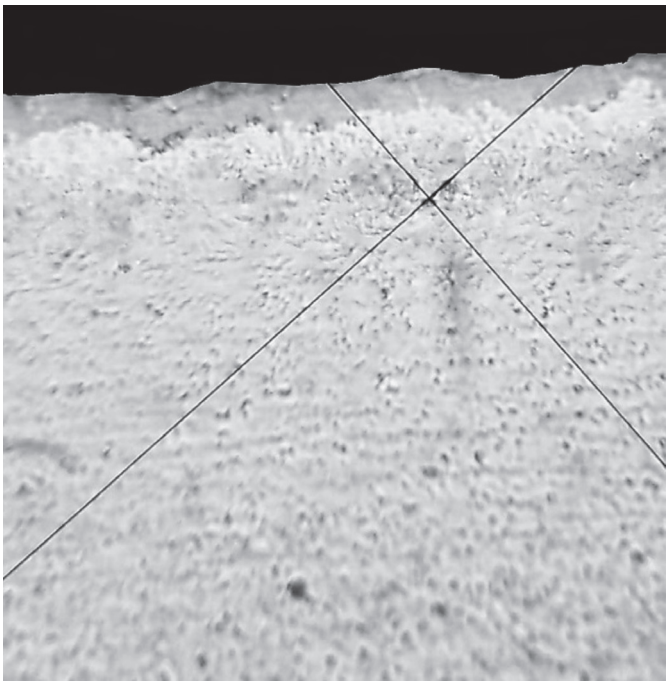
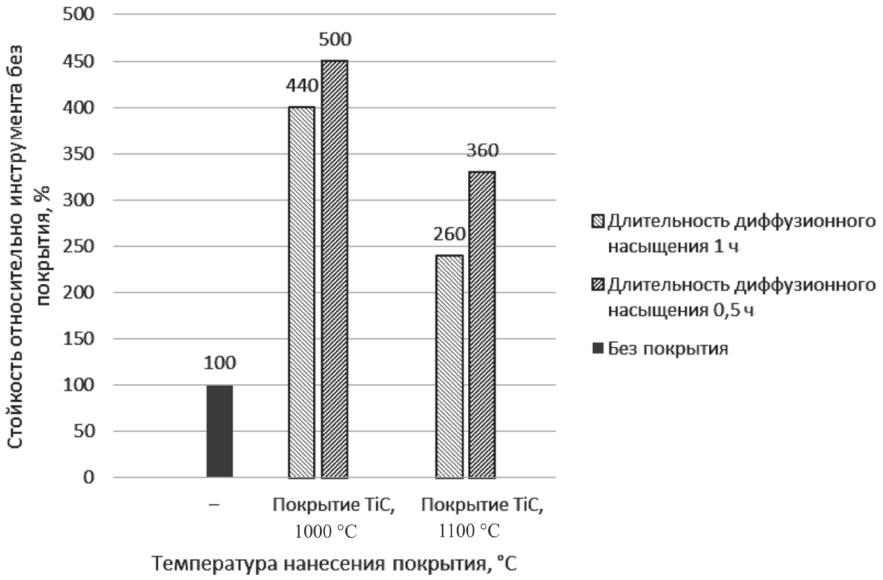
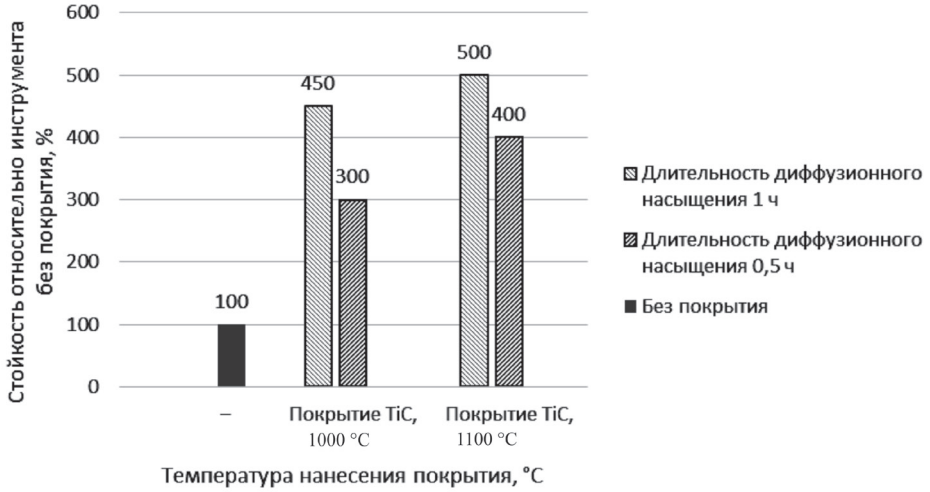


Рис. 1. Микроструктура твердого сплава Т15К6 с диффузионным титановым покрытием, ×500

толщина, твердость и др. Покрытия наносились по различным технологическим режимам. Варьировались температура диффузионного насыщения и время выдержки пластин в расплаве. Диффузионное насыщение проходило при температурах 1000…1100 °С длительностью 30…60 мин. Выбор данного диапазона температур обусловлен тем, что во время нанесения покрытий при температурах ниже 1000 ºС оно содержит большое количество карбида титана, обладающего высокой твердостью и хрупкостью, что отрицательно сказывается на стойкости инструмента. При нанесении покрытия при температурах 1000...1100 ºС в покрытии увеличивается содержание α-Ti, выполняющего роль связки и увеличивающий вязкость покрытия, что влечет за собой увеличение стойкости инструмента [8]. Так, при нанесении покрытия на режущий инструмент при температуре 1000 ºС с выдержкой 30 мин, изготовленный из твердого сплава марки Т15К6, его стойкость увеличивается в пять раз (рис. 2, *а*). Аналогичное повышение стойкости



а



б

Рис. 2. Зависимость стойкости режущих пластин от режима нанесения покрытия:

а – пластин, изготовленных из твердого сплава марки Т15К6; *б* – пластин, изготовленных из твердого сплава марки ВК8

в пять раз наблюдается также и при нанесении покрытия на режущий инструмент, изготовленный из твердого сплава ВК8, но уже при температуре 1100 ºС и длительности выдержки 60 мин (рис. 2, *б*). Стойкость непокрытых пластин была принята за 100 %.

Получаемые по данной технологии покрытия состоят из двух слоев – поверхностного и переходного. Поверхностный слой, формирующийся вследствие диффузии углерода к титану, наблюдается на поверхности твердого сплава даже без травления (см. рис.1).

Поверхностный слой характеризуется высокой твердостью, которая в 1,3…1,5 раз превышает твердость покрываемого твердого сплава и зависит от режимов предварительной цементации, процесса металлизации – температуры и длительности, а также от состава покрываемого сплава. Так, микротвердость поверхностных слоев покрытий, получаемых при оптимальных с точки зрения стойкости режимах диффузионного насыщения, на твердом сплаве Т15К6 при температуре 1000 ºС длительностью 30 мин составляет 24 100 МПа, что в 1,3 раза выше твердости основы, а на сплаве ВК8 при температуре 1100 ºС длительностью 60 мин составляет 24 750 МПа, что в 1,4 раза выше твердости основы (рис. 4).

Между поверхностным слоем и материалом основы формируется переходный слой. Переходный слой характеризуется наличием в нем карбидов титана и элементов покрываемого материала, что свидетельствует о том, что формирование данного слоя осуществляется за счет гетеродиффузии между элементами покрытия и элементами покрываемого материала. Переходный слой обладает большей твердостью, чем твердость основы, но меньшей, чем твердость покрытия. При этом твердость переходного слоя переменна по его сечению и постепенно снижается от поверхностного слоя к матрице (см. рис.4). Толщина и твердость переходного слоя покрытия, так же как и поверхностного, зависит от режимов предварительной цементации, процесса металлизации, а также от состава покрываемого сплава. Как показывают результаты исследований, большое влияние на состав и свойства переходного и поверхностного слоев оказывает концентрация углерода в поверхностных слоях покрываемого твердого сплава, получаемая предварительной цементацией.

Выбор режима предварительной цементации существенно влияет на твердость покрытия и, как следствие, на стойкость режущего твердосплавного инструмента. Установлено, что повышение стойкости режущего инструмента наблюдается как при относительно низких (950 ºС), так и при высоких (1150 ºС) температурах цементации. При этом повышение температуры цементации приводит к росту концентрации углерода в цементованном слое, что связано с увеличением растворимости углерода в кобальтовой связке при росте температуры предварительной цементации. Так, при увеличении температуры, вследствие насыщения поверхностных слоев углеродом, наблюдается возрастание твердости пластин. Это происходит за счет использования при формировании покрытия углерода, полученного при цементации, вместо углерода материала-основы. Нанесение покрытий без предварительной цементации приводит к снижению твердости инструмента. Диффузионное титанирование проводилось при температуре 1000 °С, при этом падение твердости инструмента составляет три единицы по шкале HRA (рис. 3). Однако увеличение концентрации углерода в покрываемом материале влечет

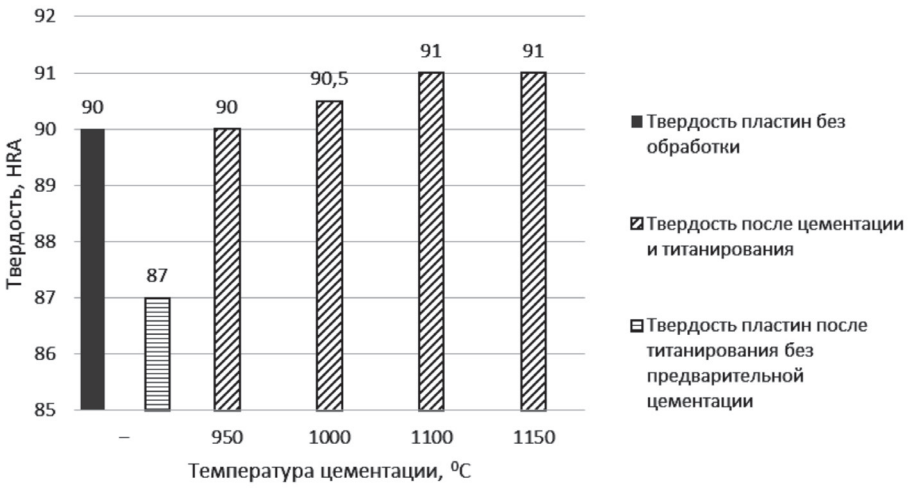
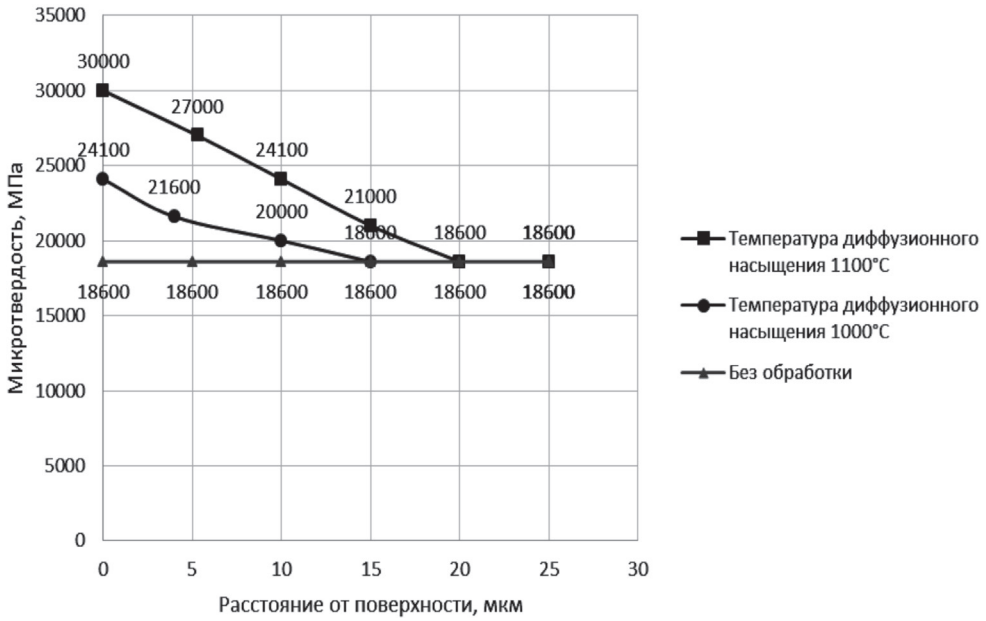


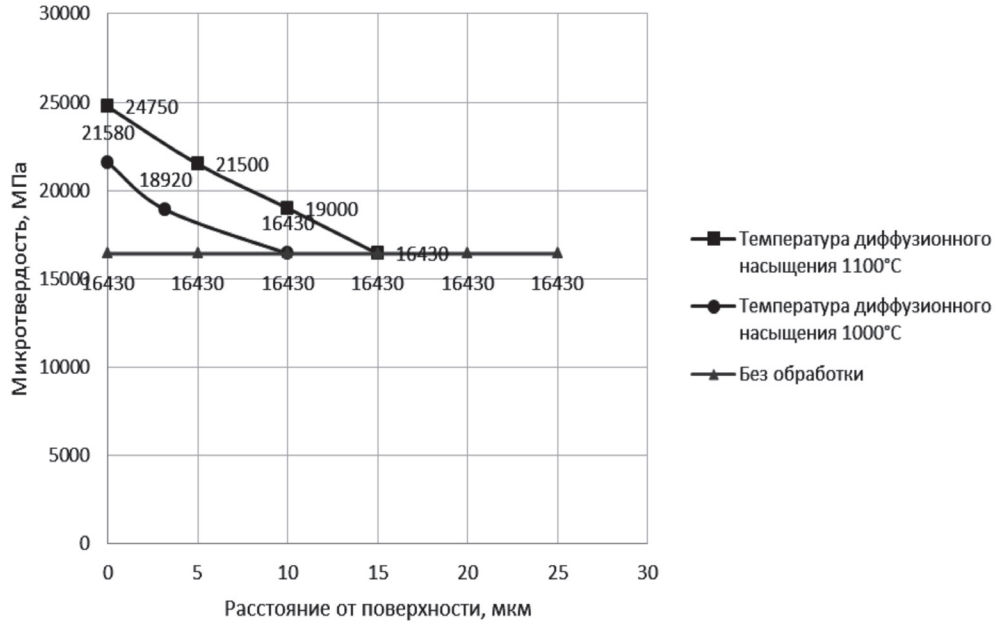
Рис. 3. Влияние предварительной цементации на твердость твердосплавного инструмента

за собой снижение стойкости покрытого инструмента за счет увеличения хрупкости покрытия.

Определяющее влияние на кинетику формирования покрытий на твердых сплавах при титанировании оказывают температуры процесса, время выдержки покрываемых изделий в расплаве, состав твердого сплава (рис. 5). Температура нанесения покрытий оказывает влияние как на микротвердость покрытий и структуру переходной зоны, так и на их толщину. Так, при нанесении титанового покрытия на сплав Т15К6 при температуре 1100 °С его твердость составляет 30 000 МПа, а при нанесении покрытия при температуре 1000 °С твердость покрытия составляет 24 100 МПа (рис. 4, *а*). Кроме высокой твердости самих покрытий переходная зона получаемых при более высоких температурах



а



б

Рис. 4. Микротвердость пластин, подвергнутых диффузионному насыщению титаном из среды легкоплавких жидкометаллических растворов:

а – Т15К6; *б* – ВК8

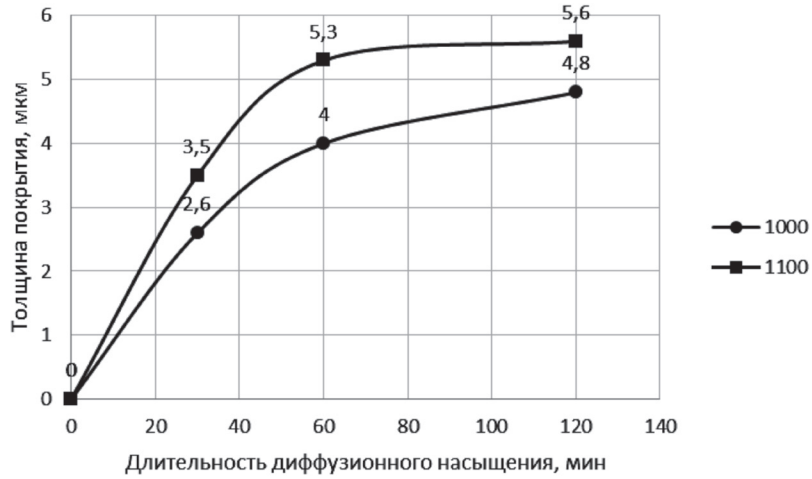
покрытий также имеет повышенную твердость и протяженность. При нанесении покрытия на сплав Т15К6 твердость его переходной зоны меняется от 27 000 до 18 600 МПа (твердость основы), переходная зона имеет протяженность 14,7 мкм (рис. 4, *а* и 5, *а*). При нанесении покрытия на тот же сплав, но при температуре 1000 ºС, твердость переходной зоны меняется от 21 600 до 18 600 МПа (твердость основы), ее толщина составляет 11 мкм (см. рис. 4, *а* и 5, *а*). Аналогично влияние температуры проявляется и на сплавах группы ВК (рис. 4, *б* и 5, *б*).

Повышение температуры процесса нанесения покрытия оказывает существенное влияние на кинетику его формирования. При повышении температуры интенсифицируется процесс роста покрытий (рис. 5). Так, при температуре 1100 ºС и длительности выдержки в расплаве 60 мин на поверхности пластин, изготовленных из твердого сплава марки Т15К6, образуется диффузионное покрытие толщиной 5,3 мкм (рис. 5, *а*). При использовании аналогичных режимов для нанесения покрытий на пластины, изготовленные из сплава ВК8, на их поверхности формируется покрытие толщиной 5 мкм (рис. 5, *б*). Увеличение толщины покрытий при увеличении температуры их нанесения объясняется интенсификацией адсорбционных и диффузионных процессов при повышении температуры, что ведет к образованию покрытия большей толщины при высоких температурах, чем при низких, при одинаковой длительности процесса (см. рис. 4).

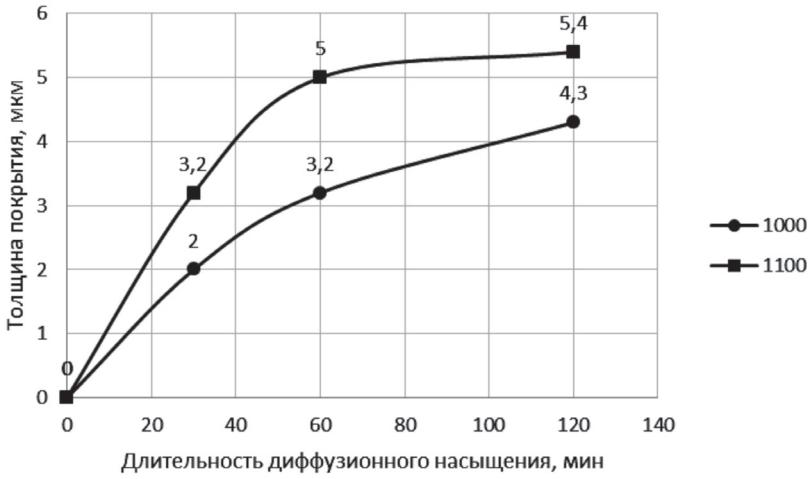
Время выдержки изделий в расплаве также играет значительную роль при формировании покрытий. Так, при выдержке в легкоплавком расплаве пластин из сплава ВК8 при температуре 1100 °С в течение 60 мин приводит к формированию покрытия толщиной 5 мкм, а при выдержке 30 мин – толщиной 3,2 мкм (рис. 5, *б*). Однако при диффузионном насыщении твердых сплавов карбидообразующими элементами нецелесообразно применение длительной выдержки покрываемого изделия в расплаве, так как покрытия формируются за счет диффузии углерода к покрытию и блокировки диффузии карбидообразующих элементов в глубь покрываемого изделия, что приводит к снижению интенсивности формированию покрытия и торможению его роста [8].

Немаловажное влияние на процесс формирования покрытия также оказывает состав покрываемого твердого сплава. Сравнение кинетики формирования покрытий на сплавах типа ТК и ВК показывает, что температурные режимы, при которых формируется покрытие, по-разному влияют на кинетику формирования покрытия (рис. 4, 5 и 6).

При температуре процесса 1000 °С и времени выдержки 30 мин различие в кинетике роста покрытий наиболее высоко, оно составляет 1,6 мкм (рис. 6, *а*). С увеличением темпера-



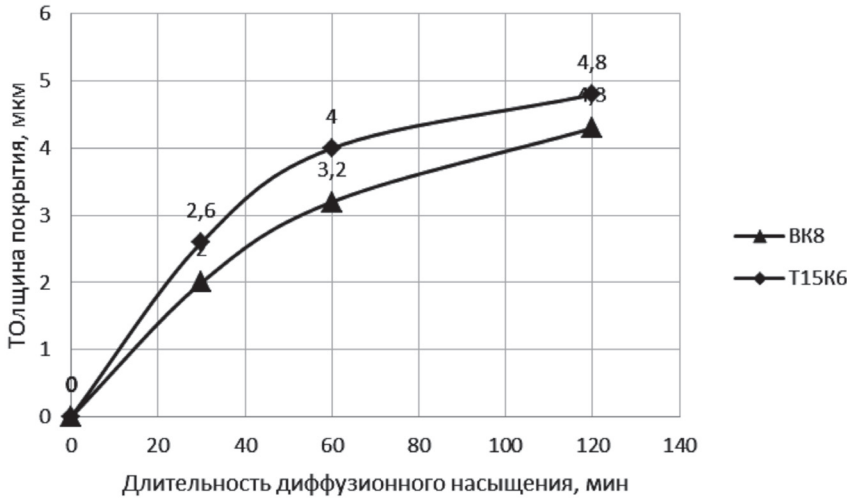
а



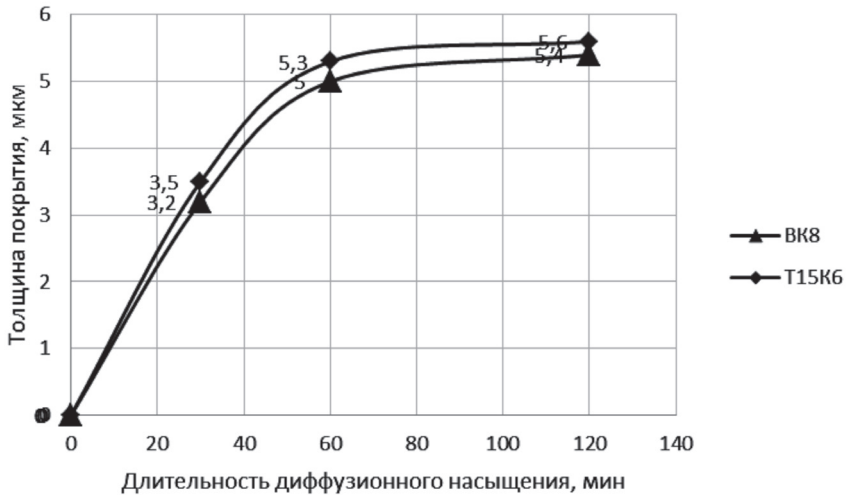
б

Рис. 5. Зависимость толщины покрытий от температуры диффузионного насыщения и времени выдержки пластин в расплаве, формирующихся на твердом сплаве:

а – марки Т15К6; *б* – марки ВК8



а



б

Рис. 6. Зависимость толщины покрытий от времени выдержки пластин Т15К и ВК8 в расплаве при температурах:

а – 1000 °С; *б* –1100 °С

туры увеличивается скорость роста толщины покрытия. Однако при увеличении длительности процесса титанирования наблюдается затухание процесса роста толщины покрытия, при этом график, характеризующий рост покрытия, приобретает форму экспоненты (см. рис. 5 и 6). Снижение интенсивности роста толщины покрытия объясняется блокирующим действием карбидов титана на диффузию элементов в глубь покрываемого материала [8]. Кроме того, можно выделить более низкую твердость покрытий и переходной зоны, меньшую протяженность переходной зоны покрытий на сплавах ВК по сравнению с покрытиями, нанесенными на сплавы ТК в аналогичных режимах.

Различие в кинетике формирования покрытия можно объяснить тем, что в сплаве ВК8 большая концентрация вольфрама и кобальта, чем в сплаве Т15К6. При цементации твердого сплава элементом, который можно насытить углеродом, является кобальт. Однако при увеличении концентрации углерода в кобальте эффект блокирования диффузии элементов покрытия в глубь основного материала усиливается, что приводит к меньшей интенсивности роста покрытия [8].

Таким образом, нанесение диффузионных титановых покрытий из среды легкоплавких жидкометаллических растворов на сплавы типа ТК и ВК может эффективно использоваться для повышения эксплуатационных свойств твердосплавного режущего инструмента. Так, период стойкости инструментов, изготовленных из твердых сплавов, возрастает в 5 раз. При этом стойкость титанированного твердосплавного инструмента во многом определяется режимами технологического процесса и составом твердого сплава.

Выводы

1. Покрытия, образующиеся на твердых сплавах вследствие их диффузионного насыщения титаном из среды легкоплавких жидкометаллических растворов, состоят из двух слоев: поверхностного и переходного. Поверхностный слой характеризуется высокой твердостью, которая в 1,3…1,5 раз превышает твердость покрываемого твердого сплава. Переходный слой характеризуется наличием в нем карбидов титана и элементов покрываемого материала, что свидетельствует о том, что формирование данного слоя осуществляется за счет гетеродиффузии между элементами покрытия и элементами покрываемого материала.

2. Выбор режима предварительной цементации существенно влияет на твердость и, как следствие, на стойкость режущего твердосплавного инструмента, имеющего титановое покры-

тие. С увеличением температуры и длительности предварительной цементации происходит увеличение твердости покрытия. Однако содержание большого количества углерода в покрываемом материале влечет за собой уменьшение стойкости покрытого инструмента за счет увеличения хрупкости покрытия.

3. 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.

4. Элементный состав покрываемого твердого сплава оказывает значительное влияние на кинетику формирования покрытий. Так, наиболее интенсивный рост покрытий, наибольшая величина переходной зоны, наибольшая твердость покрытий наблюдаются на твердых сплавах с меньшей концентрацией кобальта.

Список литературы

1. *Ильин А.А., Строганов Г.Б., Скворцова С.В.* Покрытия различного назначения для металлических материалов: учебное пособие. – М.: Альфа-М: ИНФРА-М, 2013. – 144 с.

2. *Козырева Л.В.* Химическое газофазное осаждение как метод получения наноструктурных материалов // Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня: материалы 12-й Международной научно-практической конференции, 13–16 апреля 2010 г. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – Ч. 2. – С. 174–179.

3. *Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н.* Химико-термическая обработка металлов: учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.

4. *DeBenedetti B., Grassini S., Maffia L.* Comparison between eco-profiles of innovative PA-CVD and traditional galvanic coatings // Proceedings of International Conference on Materials for Advanced Technologies “ICMAT 2005”. – Singapore, 2005. – P. 1–4.

5. *Верещака А.С., Третьяков И.П.* Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1993. – 336 с.

6. *Mattox D.M.* Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control. – Westwood, NJ: Noyes Publications, 1998. – 917 p. – ISBN 0-8155-1422-0. – eISBN 1-5912-4079-4.

7. *Chaevsky M.* Comparison of methods of formation of protective coating from high-temperature liquid media // Metal Science and Heat Treatment. – 2001. – Vol. 43, iss. 11–12. – P. 446–466. – doi: 10.1023/A:1014888619804.

8. *Соколов А.Г.* Разработка теоретических и технологических основ повышения стойкости режущего и штампового инструмента за счет диффузионной металлизации из среды легкоплавких жидкометаллических растворов: дис. … д-ра техн. наук: 05.01.02. – Краснодар, 2008. – 369 с.

9. Патент 2451108 Российская Федерация, МПК C23 C 10/26 (2006.01). Способ обработки инструмента из стали или твердого сплава / А.Г. Соколов, Мансиа С. – Заявл. 04.10.2010; опубл. 20.05.2012, Бюл. № 14.

10. Изучение роста износостойких слоев из карбида титана на твердых сплавах / Г.Л. Платонов, В.Н. Аникин, А.И. Аникеев, Н.Н. Золоторева, М.Н. Налимова, Р.Ф. Чебураева, К.Ф. Кузнецова, В.С. Торопченов // Порошковая металлургия. – 1980. – № 8. – С. 48–52.

11. *Sandgren J.-E.* Structure and properties of TiN coatings // Thin Solid Films. – 1985. – Vol. 128, N 1–2. – P. 21–44. – doi: 10.1016/0040-6090(85)90333-5.

12. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими методами / В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Н.А. Азаренков, Г.В. Кирик, Н.К. Ердыбаева, В.В. Понарядов // Успехи физики металлов. – 2007. – Т. 8, вып. 3. – С. 171–246. – doi: 10.1234/Usp.Fiz.Met.08.171.

13. Исследование многослойных вакуумно-дуговых износостойких покрытий, подвергнутых термообработке / А.А. Андреев, В.В. Кунченко, В.М. Шулаев, К.М. Китаевский, А.Н. Челомбитько // Сборник докладов Международной научно-технической конференции «Пленки–2002». – М.: МИРЭА, 2002. – С. 206–209.

14. *Соколов А.Г., Мансиа С.* Механизм и особенности формирования диффузионных никель-медных покрытий из среды легкоплавких жидкометаллических растворов на твердых сплавах // Технология металлов. – 2012. – № 2. – С. 38–43.

15. Диффузионные карбидные покрытия / В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницкий, М.В. Киндрачук. – Киев: Техника, 1991. – 168 с.

16. А. с. 1145051 СССР. Способ получения диффузионных покрытий / А.Т. Рева, В.Г. Горбач, Н.А. Кулыба, А.В. Бильченко. – Заявл. 06.04.1982; опубл. 15.03.1985, Бюл. № 10.

17. Патент 2521187 Россикая Федерация, МПК C 23 C 10/18; C 23 C 2/04 (2006.01). Устройство для диффузионной металлизации в среде легкоплавких жидкометаллических растворов / А.Г. Соколов. – Заявл. 25.10.2012; опубл. 27.06.2014, Бюл. № 18.

OBRABOTKA METALLOV
(METAL WORKING AND MATERIAL SCIENCE)
N 2 (71), April – June 2016, Pages 59–69

The kinetics of formation of coatings based on titanium carbide during diffusion metallization from the fusible liquid metal solutions, on the hard alloys

Sokolov A.G., D.Sc. (Engineering), Professor, e-mail: Sag-51@bk.ru
Bobylyov E.E., Ph.D. student, e-mail: ebobylev@mail.ru

Kuban State Technological University, 2 Moskovskaya st., Krasnodar, 350072, Russian Federation

Abstract

The analysis of the strengths and weaknesses of existing technologies to improve the performance properties of carbide cutting tool is given. The results of studies of the diffusion metallization process by titanium of hard alloys from the fusible liquid-metal solutions are given. The influence of titanium diffusion coatings on the durability of carbide tools is investigated. A method of providing formation on hard alloys for wear-resistant titanium high-quality functional coatings is described. The thickness of the coating varies depending on the temperature and exposure time, and ranges from 2.6 to 5.6 μm in the alloys of type TC; from 2 to 5.4 μm on alloys of the type VK. The hardness of the coatings obtained depends on the temperature of the coating and modes of pre-carburizing, and varies from 24100 to 30000 MPa for alloys of type TK; 21580 up to 24750 MPa for alloys of the type VK. The kinetics of formation of diffusion coatings on titanium carbide is investigated. The microstructure of the coatings is investigated. The coating consists of two layers: the coating and the transition zone, which size and hardness depends on the conditions of pre-carburization and modes of application of the coating. The dependence of the thickness of the coatings from the exposure time of the plates in the melt, the temperature of coating composition from the coated hard alloy is investigated. It is revealed that the coatings formed on the TK-type alloy have greater thickness and hardness, then coatings on the VK-type alloys.

Keywords
titanium diffusion coatings, hard metals, properties of the coatings, kinetics of coating formation, pre-carburization, tool life.

DOI: 10.17212/1994-6309-2016-2-59-69

References

1. Il'in A.A., Stroganov G.B., Skvortsova S.V. *Pokrytiya razlichnogo naznacheniya dlya metallicheskikh materialov* [Coatings of various purposes for metallic materials]. Moscow, Al'fa-M Publ., INFRA-M Publ., 2013. 144 p.

2. Kozyreva L.V. [Chemical vapor deposition as a method of obtaining of nanostructured materials]. *Materialy 12 Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii "Resursosberegayushchie tekhnologii remonta, vosstanovleniya i uprochneniya detalei mashin, mekhanizmov, oborudovaniya, instrumenta i tekhnologicheskoi osnastki ot nano- do makrourovnya"* [Proceedings of the 12th International Scientific and Practical Conference "Resource-saving technology of repair, restoration and strengthening of machine parts, machinery, equipment, tools and tooling from the nano- to the macro level"]. St. Petersburg, 2010, pt. 2, pp. 174–178. (In Russian)

3. Lakhtin Yu.M., Arzamasov B.N. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov* [Chemical heat treatment of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 256 p.

4. DeBenedetti B., Grassini S., Maffia L. Comparison between eco-profiles of innovative PA-CVD and traditional galvanic coatings. *Proceedings of International Conference on Materials for Advanced Technologies "ICMAT 2005"*, Singapore, 2005, pp. 1–4.

5. Vereshchaka A.S., Tret'yakov I.P. *Rabotosposobnost' rezhushchego instrumenta s iznosostoikimi pokrytiyami* [Performance of cutting tool with wear-resistant coatings]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1993. 336 p.

6. Mattox D.M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. Westwood, NJ, Noyes Publ., 1998. 917 p. ISBN 0-8155-1422-0. eISBN 1-5912-4079-4

7. M.I. Comparison of methods of formation of protective coating from high-temperature liquid media. *Metal Science and Heat Treatment*, 2001, vol. 43, iss. 11–12, pp. 446–466. doi: 10.1023/A:1014888619804

8. Sokolov A.G. *Razrabotka teoreticheskikh i tekhnologicheskikh osnov povysheniya stoikosti rezhushchego i shtampovogo instrumenta za schet diffuzionnoi metallizatsii iz sredy legkoplavkikh zhidkometallicheskikh rastvorov*. Diss. dokt tekhn. nauk [Development of theoretical and technological bases of improving the stability of cutting and die tools at the expense of diffusive metallization from the environment fusible liquid metal solutions. Dr. eng. sci. diss.]. Krasnodar, 2008. 369 p.

9. Sokolov A.G., Mansia S. *Sposob obrabotki instrumenta iz stali ili tverdogo splava* [The method of processing of tool steel or hard alloy]. Patent RF, no. 2451108, 2012.

10. Platonov G.L., Anikin V.N., Anikeev A.I., Zolotareva N.N., Nalimova M.N., Cheburaeva R.F., Kuznetsova K.F., Toropchenov V.S. Izuchenie rosta iznosostoikikh sloev iz karbida titana na tverdykh splavakh [Growth of wear-resistant titanium carbide layers on hard metals]. *Poroshkovaya metallurgiya – Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1980, no. 8, pp. 48–52. (In Russian)

11. Sandgren J.-E. Structure and properties of TiN coatings. *Thin Solid Films*, 1985, vol. 128, no. 1–2, pp. 21–44. doi: 10.1016/0040-6090(85)90333-5

12. Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Azarenkov N.A., Kirik G.V., Erdybaeva N.K., Ponaryadov V.V. Struktura, svoistva i poluchenie tverdykh nanokristallicheskikh pokrytii, osazhdaemykh neskol'kimi metodami [Structure, properties and fabrication of the solid nanocrystalline coatings deposited in several ways]. *Uspehi fiziki metallov – Progress in Physics of Metals*, 2007, vol. 8, iss. 3, pp. 171–246. doi: 10.1234/Usp.Fiz.Met.08.171

13. Andreev A.A., Kunchenko V.V., Shulaev V.M., Kitaevskii K.M., Chelombit'ko A.N. [Investigation of multilayer vacuum-arc abrasion resistant coatings subjected to thermal treatment]. *Sbornik dokladov Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii "Plenki–2002"* [Proceedings of the International scientific-technical conference "Film 2002"]. Moscow, 2002, pp. 206–209. (In Russian)

14. Sokolov A.G., Mansia S. Mekhanizm i osobennosti formirovaniya diffuzionnykh nikel'-mednykh pokrytii iz sredy legkoplavkikh zhidkometallicheskikh rastvorov na tverdykh splavakh [The mechanism and features of the diffusion formation of Nickel-copper coating from the environment of fusible liquid-metal solutions on hard alloys]. *Tekhnologiya metallov – Metal Technology*, 2012, no. 2, pp. 38–43.

15. Loskutov V.F., Khizhnyak V.G., Kunitskii Yu.A., Kindrachuk M.V. *Diffuzionnye karbidnye pokrytiya* [Diffusion carbide coating]. Kiev, Tekhnika Publ., 1991. 168 p.

16. Reva A.T., Gorbach V.G., Kulyba N.A., Bil'chenko A.V. *Sposob polucheniya diffuzionnykh pokrytii* [Method of obtaining diffusion coatings]. Inventor's Certificate USSR, no. 1145051, 1985.

17. Sokolov A.G. *Ustroistvo dlya diffuzionnoi metallizatsii v srede legkoplavkikh zhidkometallicheskikh rastvorov* [A device for the diffusion metallization in the environment of the fusible liquid metal solutions]. Patent RF, no. 2521187, 2014.

Article history:

Received 18 January 2016
Revised 11 March 2016
Accepted 20 April 2016