

## Будова та властивості азототитаноалітованого твердого сплаву BK8

В. Г. Хижняк, доктор технічних наук, професор

Г. Ю. Калашніков, О. В. Савчук

Національний технічний університет України «КПІ» ім. І. Сікорського, Київ

*В роботі розглянуто вплив нового метода хіміко-термічної обробки, який поєднує азотування в середовищу аміаку з наступним титаноалітуванням в порошкових сумішах титану, алюмінію, хлористого амонію  $NH_4Cl$ , оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , на властивості твердого сплаву BK8. Комбінація шарів TiN, TiC крім високої мікротвердості (22,0; 37,0 ГПа) має бар'єрні функції, завдяки яким при ХТО гальмується дифузійне проникнення в основу кисню та алюмінію. Показано, що межа міцності при згині твердосплавного інструменту (різальних пластин) виявляється меншою з покриттями ніж вихідних при стабілізації властивостей. Максимальну стійкість при точінні сталі 12X18H10T показали пластини з азототитаноалітованими покриттями. Стійкість сплаву BK8 в цьому випадку зросла за прийнятих умов точіння у 8,0 разів.*

Багатогранні непереточувані твердосплавні пластини в процесі експлуатації зазнають зношування, впливу контактних навантажень та температур. Найбільшому руйнуванню піддається їх поверхня, що зумовлює необхідність розробки методів покращення властивостей поверхневих шарів інструменту. З метою підвищення експлуатаційних властивостей використовують покриття на основі карбідів, нітридів перехідних металів [1 – 4]. Відомі багат шарові покриття за участю TiC, TiN та оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , отримані методом хімічного осадження з газової фази [2]. Порядок розташування шарів окремих сполук в покритті, визначає перевагу певних властивостей або комплексу властивостей. Перспективність процесу азототитаноалітування ґрунтується на реалізації можливості утворення на твердому сплаві BK8 багат шарових покриттів з високою мікротвердістю, зносостійкістю, бар'єрними функціями. Результати досліджень будови та властивостей азототитаноалітованих покриттів на сталях наведені в роботах [4 – 6].

Метою роботи є встановлення можливості отримання на твердому сплаві BK8 дифузійних покриттів за участю, азоту, титану і алюмінію, дослідження їх складу, будови та властивостей.

Результати досліджень фазового складу і структури отриманих в роботі покриттів наведено в табл. 1, 2 та рис. 1, 2. Пошаровим рентгеноструктурним аналізом азототитаноалітованого сплаву BK8 встановлено наявність на зовнішній стороні дифузійної зони сполук  $Al_2O_3$

## Термічна і хіміко-термічна обробка

та  $\text{AlCoTi}_2$ , товщиною 8,0 – 9,0 мкм. Безпосередньо під шаром  $\text{AlCoTi}_2$  розміщені шари карбіду титану  $\text{TiC}$  та нітриду  $\text{TiN}$ .

Аналіз отриманих даних (табл. 1) показав, що титанування при 1050 °С впродовж 2 годин супроводжується формуванням на поверхні шару  $\text{TiC}$ , джерелом вуглецю для якого слугує основа. Із збільшенням часу насичення (зразок 2), потік вуглецю до поверхні зменшується, що супроводжується формуванням на зовнішній стороні шару  $\text{TiC}$  інтерметаліда  $\text{Co}_2\text{Ti}$ , а на границі з основою шару  $\eta$ -фази  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ . При цьому на границі  $\text{TiC}$ -основа відбувається хімічна реакція:  $6\text{Co} + 6\text{WC} \rightarrow \text{Co}_6\text{W}_6\text{C} + 5\text{C}$ . Звільнений таким чином вуглець дифундує до поверхні, де взаємодіє з адсорбованим титаном і утворює  $\text{TiC}$ .

Таблиця 1

Фазовий склад та характеристики дифузійних покриттів на твердому сплаві

Номер зразка	Вид обробки, t °С, год	Фазовий склад покриття	Період кристалічної ґратки, нм	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа
1	Титанування; 1050;2	$\text{TiC}$	a = 0,4325	4,5	34,0
		$\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$	a = 1,0930	0,5 – 1,0	—
2	Титанування; 1050;4	$\text{Co}_2\text{Ti}$	a = 0,4832 c = 1,5960	1,0 – 1,5	7,5
		$\text{TiC}$	a = 0,4329	6,5 – 7,0	31,0
		$\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$	a = 1,0929	1,0 – 1,5	8,5 – 9,5
4	Азототитаноалітування*;	$\text{AlCoTi}_2$	a = 0,2982	8,0 – 9,0	14,5
	Азотування-540;20;	$\text{TiC}$	a = 0,4323	2,5 – 3,0	37,0
	Титаноалітування-1050;4; $\text{Al}(10\%); \text{Ti}(40\%);$ $\text{Al}_2\text{O}_3(45\%);$ $\text{NH}_4\text{Cl}(5\%)$	$\text{TiN}$	a = 0,4230	3,5 – 4,0	22,0

\* – На зовнішній стороні встановлено присутність  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Титаноалітування не супроводжується формуванням в основі під шаром  $\text{TiC}$  зони з підвищеним вмістом кисню та алюмінію, що в результаті зумовлює зниження властивостей інструменту (табл. 2). Загальмувати або зовсім припинити процес утворення даної зони можливо при наявності в дифузійному покритті бар'єрної композиції з шарів  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  [5, 6]. Формування такої композиції можливе на попередньо азотованому сплаві, після титаноалітування якого на поверхні утворюється багат шарове покриття  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{AlCoTi}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Карбіду алюмінію  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , нітриду алюмінію  $\text{AlN}$  в покриттях не виявлено.

Періоди кристалічних ґраток  $\text{TiC}$  та  $\text{TiN}$  в різних покриттях близькі до періодів ґраток відповідних стехіометричних сполук. Найменші періоди ґратки сполуки  $\text{TiC}$  виявлено в азототитаноалітованому покритті (зразок № 4) – 0,4323 нм, тоді як у титанованих – 0,4325 та 0,4329 нм (зразки № 1, 2).

Таблиця 2

Характеристики міцності за умов поперечного згину сплаву ВК8 з покриттями

Номер зразка	Вид обробки, t, °C, год	Межа міцності на згин, $\sigma_{зг}$ , ГПа	$\sigma_{зг}/\sigma_{зг}^*$	Коефіцієнт варіації, %
1	Титанування, 1050, 2	1,36	0,81	7,0
2	Титанування, 1050, 4	1,13	0,79	7,9
3	Титаноалітування, 1050, 4	1,09	0,65	23,0
4	Азототитаноалітування, 1050, 4	1,50	0,89	6,5
5	Вихідний сплав*	1,68	—	21,5

$\sigma_{зг}^*$  – межа міцності на згин вихідного сплаву ВК8

Це зумовлено присутністю в сполуці TiC (зразок № 4) алюмінію та азоту, атомні розміри яких менші за атомні розміри титану та вуглецю.

Як вже зазначали при азототитаноалітуванні (зразок № 4) формується покриття з бар'єрною композицією TiC, TiN. Розташування шару TiN на поверхні вихідного сплаву свідчить за те, що при ХТО він почав формуватися першим за рахунок азоту основи. Шар TiC утворюється практично одночасно з TiN при дифузії вуглецю крізь шар нітрида. Товщина шарів TiN, TiC визначається потужністю джерел азоту та вуглецю, а також параметрами дифузії цих елементів до поверхні. Невелика товщина шару TiC – 2,5 мкм (зразок № 4) виключає можливість утворення знеуглецьованої зони на границі покриття-основа.

Відомо, що карбід TiC і нітрид TiN мають гранецентровану ґратку типу NaCl [7], що зумовлює можливість утворення між ними безперервного ряду твердих розчинів. Слід зазначити, що в азототитаноалітованому покритті на сплаві ВК8 за прийнятих умов насичення (зразок № 4) фази Ti (C, N) виявлено не було. Аналіз вільної енергії утворення сполук TiC, TiN показав найбільшу ймовірність формування нітриду титана TiN. Показано, що безпосередньо до основи примикає шар TiN, наступний – TiC і на поверхні – AlCoTi<sub>2</sub>.

Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом було показано, що максимальна концентрація титану в азототитаноалітованих покриттях має місце в шарах TiC, TiN, алюмінію – в шарах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlCoTi<sub>2</sub>. Присутність алюмінію обмежена сполуками Al<sub>2</sub>CoTi<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, товщина шару яких становить для прийнятих умов ХТО 8,0 – 9,0 мкм (зразок №4).

Таким чином після титаноалітування попередньо азотованого сплаву ВК8 формується багатошарове покриття за участю нітриду TiN, карбиду TiC, інтерметаліду AlCoTi<sub>2</sub>, оксиду Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Розподіл насичуючих елементів (титан, алюміній) та елементів основи (вольфраму, кобальту) в покритті зумовлений впливом на процес ХТО бар'єрної композиції TiN, TiC.

На поперечних шліфах в світловому мікроскопі після травлення реактивом Мураками покриття мають світлий колір, золотавий з границею розділу від основи. Останнє мікроструктурно підтверджує наявність в цій

зоні шару нітриду титану TiN. Покриття практично безпористі, сколів, відшарувань і тріщин не виявлено (рис. 1). Поверхня складається з окремих світлих та темних включень в більшості випадків нерівновісної форми розмірами 1,0 – 10,0 мкм. Склад поверхні відповідає сполукам  $AlCoTi_2$ , – точки 1, 2 (Ti – 51,1 – 53,0 %; Al – 26,0 – 38,2 %, Co – 5,5 – 8,8 %) та  $Al_2O_3$ , – точка 3 (Al – 65,6 – 70 %; O – 29,1 – 36,5; Ti – 2,5; Co – 1,0 %).

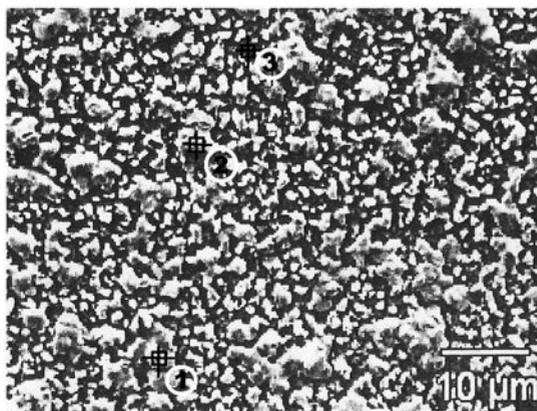


Рис. 1. Структура азоттитаноалітованого покриття на сплаві ВК8 (зразок № 4), ПЕМ.

Аналіз дюрOMETричних досліджень сплаву ВК8 (табл. 1) показав, що максимальну мікротвердість після азоттитаноалітування виявлено для шарів на основі карбіду титану TiC – 37,0 ГПа, нітриду титану TiN – 22,0 ГПа. Зростання мікротвердості шару TiC в азоттитаноалітованому покритті (зразок № 4) порівняно з титанованими та титаноалітованими (зразки № 1 – 3). Останнє зумовлено, вірогідно легуванням TiC алюмінієм та азотом.

Міцність твердих сплавів, їх здатність опиратися руйнуванню в значній мірі визначають експлуатаційну надійність інструмента. Один з показників, який використовують при оцінці механічних властивостей твердих сплавів є міцність при поперечному згині ( $\sigma_{zg}$ ).

При оцінці міцності інструмента поряд із його середнім значенням використовують також показник стабільності. Стабільність розсіювання міцності характеризують значенням середньоквадратичного відхилення або коефіцієнта варіації. Останній є безрозмірним показником, що дозволяє порівнювати різні серії випробувань з різними типами покриттів. Результати досліджень впливу покриттів на межу міцності при згині сплаву ВК8 наведені в табл. 2. Показано, що межа міцності після нанесення покриттів зменшується при стабілізації їх значень, що підтверджується зменшенням коефіцієнта варіації. При цьому межа міцності азоттитаноалітованого сплаву виявилась вищою, ніж титанового, що зумовлено відсутністю в покритті крихких шарів (табл. 2).

Проведено також випробування стійкості інструмента із сплаву ВК8 з запропонованими покриттями. Різальні властивості пластин з покриттям порівнювали з властивостями вихідних. Величину зносу оцінювали за величиною фаски по задній поверхні [3, 9]. Коефіцієнт збільшення стійкості визначали як відношення періоду стійкості пластин з покриттями до періоду стійкості пластин без покриттів (рис. 2).

Аналіз отриманих результатів показав, що незалежно від типу покриття інтенсивність зношування твердосплавних пластин в дослідженому інтервалі умов різання з запропонованими покриттями нижча ніж серійних. Відомо [3, 10], що характер зносу пластин визначається в значній мірі

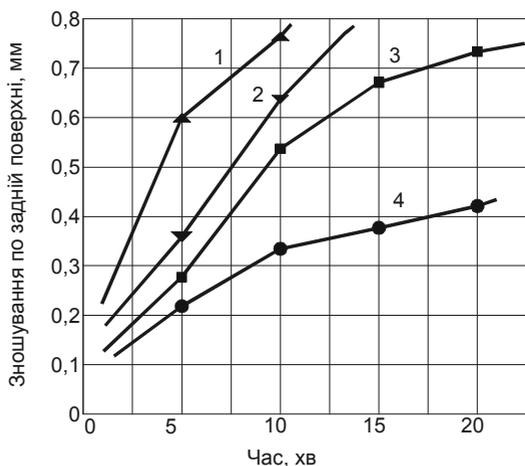


Рис. 2. Кінетика зносу багатогранної непереточуваної твердосплавної пластини ВК8 при точінні сталі 12Х18Н10Т (НВ 210);  $V = 3,3$  м/с;  $S = 0,434$  мм/об;  $t = 1,0$  мм; час точіння 15 хв. 1 – вихідний сплав; 2 – зразок №3; 3 – зразок №1; 4 – зразок №4.

відсутні [10]. Найкращі результати серед досліджених в роботі показали азототитаноалітованні покриття фазового складу  $TiN$ ,  $TiC$ ,  $AlCoTi_2$ . Підвищення зносостійкості титаноалітованих БНТП в порівнянні з серійними становило 8,0 разів.

**Висновки** Показано можливість формування на твердому сплаві ВК8 азототитаноалітованих покриттів шляхом поєднання процесів азотування та наступного титаноалітування в порошковій суміші.

Після азототитаноалітування на сплаві ВК8 формується покриття  $TiN$ ,  $TiC$ ,  $AlCoTi_2$ , в якому композиція шарів  $TiN$ ,  $TiC$  виконує бар'єрні функції: гальмує при ХТО проникнення  $Al$ ,  $Ti$ ,  $O$  в основу, стабілізує властивості покриття при експлуатації. Максимальна мікротвердість виявлена для шарів  $TiC$  – 37,0 ГПа та  $TiN$  – 22,0 ГПа, підвищення стійкості у 8,0 разів.

## Література

1. Wick C. Coatings improve tool life, increase productivity. Manufacturing engineering. – 97. – P. 26 – 31.
2. Begmann E., Vogel J., Brink R., Baller R. PVD titanium nitride coating systems to improve tool performance and reduce wear. Carbide and Tool Journal. – 1989. – 20. – № 5. – P. 12 – 17.

хімічним складом та структурою сталі що оброблюють. При точінні високолегованих сталей 12Х18Н10Т, 06Х28МДТ, Р6М5, тощо зношення відбувається за рахунок адгезійної взаємодії стружки і покриття [10]. Утворена лунка (рис. 3) має характерний адгезійний характер. По краю лунки розміщується наплив з нормальними тріщинами по границях. Для пластини з азототитаноалітованим покриттями. Для пластини з азототитаноалітованим покриттями характерне мінімальне зношення. Крихкі, втомні тріщини в зоні контакту, характерні для дифузійних покриттів на основі  $TiC$ ,

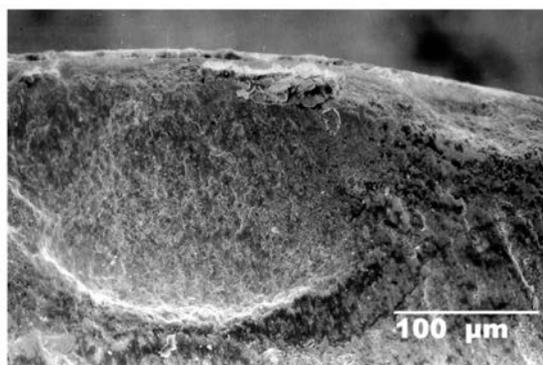


Рис. 3. Контактна площадка на задній поверхні пластини ВК8 з азототитаноалітованим покриттям (зразок №4) при точінні сталі 12Х18Н10Т (НВ 210);  $V = 3,3$  м/с;  $S = 0,434$  мм/об;  $t = 1,0$  мм; час точіння 15 хв.

3. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Потребова І.С. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. – Тернопіль: Лілея, 1998. – 144 с.
4. Хижняк В.Г., Дацюк О.Е., Білик І.І. Дифузійні титаноалітовані покриття з бар'єрним шаром (Ti, Zr)N на жаростійкому сплаві ХН78Т. // МОМ. – 2015. – № 4. – С. 15 – 22.
5. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В. Дифузійні покриття за участю титану і алюмінію на азотованій сталі 12Х18Н10Т. // Наукові вісті. – Київ: НТУУ «КПІ», 2011. – №1(75). – С. 118 – 123.
6. Сігова В.І., Хижняк В.Г., Курило Н.А. Азототитанування інструментальних та конструкційних сталей. // Вісник Сумського державного університету. Серія Технічні науки. – 2007. – № 2. – С. 73 – 79.
7. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения – М.: Мир. – 1971. – 424 с.
8. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. / Справ. изд. – Челябинск: Metallurgiya Chelyabinskoe otdeleniye. – 1989. – 368 с.
9. Методика испытаний металлорежущего инструмента. Общемашиностроительные нормативы режимов резания для технологического ораирования работ на металлорежущих станках. – М.: Машиностроение. – 1974. – 406 с.
10. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.

## References

1. Wick C. Coatings improve tool life, inc – rease productivity. Manufacturing engineering V. 97. – P. 26-31.
2. Begmann E., Vogel J., Brink R., Baller R. PVD titanium nitride coating systems to improve tool performance and reduce wear. Carbide and Tool Journal. – 1989. v 20. #5. p. 12-17
3. Loskutov V.F., Hizhnyak V.G., Potrebova I.S., Gorbatyuk R.M., Bochar I.Y. KarbIdnI pokrittuya na stalyah I tverdih splavah. TernopIl : LIleya, 1998. – 144 s.
4. Hizhnyak V.G., Datsyuk O.E., Bilik I.I. DifuzIynI titanoalItovanI pokrittuya z barErnim sharom (Ti, Zr)N na zharostIykomu splavI HN78T. MOM. – 2015. - #4. – s. 15-22.
5. Hizhnyak V.G., Arshuk M.V., Loskutova T.V., Karpets M.V. DifuzIynI pokrittuya za uchastyu titanu I alyumInIyу na azotovanIy stalI 12H18N10T. NaukovI vIstI. – K. : NTUU «KPI», 2011, #1(75). – s. 118-123.
6. SIgova V.I., Hizhnyak V.G., Kurilo N.A. Azototitanuvannya Instrumentalnih ta konstruktsIynih staley. VIsnik Sums'kogo derzhavnogo unIversitet. SerIya TehnIchnI nauki. – 2007. – #2. – s. 73-79.
7. Goldshmidt H.Dzh. Splavyi vnedreniya – M. : Mir. – 1971. – 424 s.
8. Andrievskiy R.A., Spivak I.I. Prochnost tugoplavkih soedeneniy i materialov na ih osnove. Sprav. izd. Chelyabinsk, Metallurgiya Chelyabinskoe otdeleniye. 1989. – 368s.
9. Metodika ispyitaniy metallorezhushchiego intsrumenta. Obschemashinostroitelnyie normativov rezhimov rezaniya dlya tehnologicheskogo orairovaniya работ na metallorehushchi' stankah. – М.: Mashinostroenie. – 1974. – 406 s.
10. Vereschaka A.S., Tretyakov I.P. Rezhushchie instrumentyi s iznosostoykimi pokryitiyami. – М.: Mashinostroenie, 1986. – 192 s.

Одержано 12.04.16

В. Г. Хижняк, Г. Ю. Калашников, О. В. Савчук

**Строение и свойства азоттитаноалитованого  
твердого сплава ВК8**

**Резюме**

Рассмотрено влияние нового метода химико-термической обработки, заключающийся в сочетании азотирования в среде аммиака с последующим титаноалитированием в порошковых смесях титана, алюминия, хлористого аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Установлено, что при принятых условиях насыщения на поверхности сплава ВК8 формируется многокомпонентное покрытие в состав которого входят соединения  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{AlCoTi}_2$ . Комбинация слоев  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$  кроме высокой микротвердости (22,0; 37,0 ГПа) имеет барьерные функции, благодаря которым при ХТО тормозится диффузионное проникновение в основу кислорода и алюминия, а при эксплуатации многогранных твердосплавных неперетачиваемых пластин исключается диффузионное взаимодействие основы с обрабатываемым материалом. Максимальную стойкость при точении стали 12Х18Н10Т показали пластины с азоттитаноалитированным покрытием. Стойкость сплава ВК8 в этом случае возросла за принятых условий точения в 8,0 раз.

V. G. Khizhnyak, G. Yu. Kalashnikov, A. V. Savchuk

**Structure and properties of nitriding followed Ti-Al carbide BK8**

**Summary**

The paper considers the impact of a new method of chemical-thermal treatment, is a combination of nitriding in ammonia medium, followed Ti-Al in powder mixtures of titanium, aluminum, ammonium chloride  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aluminum oxide. It was found that when taken at the surface of the alloy is saturated BK8 formed multi-component coating composition which comprises a compound  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{AlCoTi}_2$ . The combination of layers of  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$  except high microhardness (22.0; 37.0 GPa) has a barrier function, thanks to which at XTO hampered the diffusion of oxygen penetration into the base and aluminum, and in the operation of multi-faceted carbide indexable inserts (BNTP) eliminated the diffusion interaction with the basics the material being processed. It is shown that the limit BNTP bending strength is less than the output coated with stabilizing properties. The maximum resistance when turning steel 12X18H10T showed BNTP with azotititanalitirovanyam coatings. alloy BK8 Persistence in this case has increased over the conditions adopted by the turning of 8.0 times.