

без натяжения. При больших обжатиях  $\Delta h$  разница между значениями  $\gamma$  в случае прокатки без натяжения и с натяжением больше, чем при малых обжатиях. Однако общим для обоих случаев остается то, что значения  $\gamma$  при любых обжатиях всегда больше нуля. Из этого следует, что в рассмотренном интервале значений уширения  $\Delta B$  возможно совмещение периодической прокатки полос с изменяющейся по длине толщиной и процесса калибровки их ширины в неприводных роликах.

### ВЫВОДЫ

1. Описан способ устранения уширения полосовых заготовок после каждого прохода в валках с изменяющимся зазором между ними.

2. Проведено решение для определения напряжения в случае волочения прокатываемой полосы в неприводных роликах.

3. Представлено решение для определения значений критического угла в случае прокатки полос переменной толщины с натяжением при неизменной величине обжатия  $\Delta h$  по длине, но с изменяющимся отношением  $R/h$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Громов, И. П. Теория обработки металлов давлением / И. П. Громов. – М.: Metallurgy, 1978. – 360 с.
2. Целиков, А. И. Теория продольной прокатки / А. И. Целиков, Г. С. Никитин, С. Е. Рокотян. – М.: Metallurgy, 1980. – 319 с.
3. Перлин, И. Л. Теория волочения / И. Л. Перлин, М. З. Ерманок. – М.: Metallurgy, 1971. – 448 с.
4. Ануриев, В. И. Справочник конструктора машиностроителя / В. И. Ануриев. – М.: Машиностроение, 1980. – Т. 1. – 728 с.

Поступила 22.02.2008

УДК 621.762.001, 621.793.18

## ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ КАРБИДОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЯХ, ОБРАЗОВАННЫХ НА ТВЕРДОМ СПЛАВЕ

*Кандидаты техн. наук ШМАТОВ А. А., ПОБЕРЕЖНЫЙ С. В.*

*Белорусский национальный технический университет,  
ГНУ «Институт порошковой металлургии»*

Интерес к многокомпонентным карбидным покрытиям не случаен, поскольку сами карбиды обладают комплексом высоких физико-химических и механических свойств. Из практики применения карбидов известно, что чрезвычайно высокими свойствами обладают сложные карбидные системы, образованные при наличии взаимной растворимости карбидов или их изоморфной смесимости [1–3].

По определению Урусова, «изоморфизм – это свойство атомов различных химических элементов замещать друг друга в кристаллических структурах при условии близости размеров и характера химической связи, составляю-

щих кристалл единиц (атомов, ионов и их групп) [3]. Поэтому изоморфное замещение атомов является важным условием формирования «твердого раствора замещения» (ТРЗ). Термины «твердый раствор замещения» и «изоморфизм» очень близкие и отражают два подхода к тому же явлению – физико-химический и кристаллохимический.

Согласно классификации двойных карбидных систем по взаимной растворимости [1] и данным [2, 4, 5] двойные системы карбидов Ti, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe можно систематизировать следующим образом (табл. 1). Из табл. 1 видно, что определяющим условием благопри-

ятного изоморфного замещения атомов карбидов считается размерный фактор, который подчиняется «правилу 15 %» Юм-Розери и Гольдшмидта [1, 4]. Однако в реальных условиях много исключений: возможен несовершенный изоморфизм, когда соотношение радиусов атомов (ионов) составляет 20–25 % и более; но нередко случаи невозможности изоморфного замещения разновалентных атомов, находящихся в различной координации даже при строгом соблюдении «правила 15 %» [5].

Таблица 1

Классификация систем карбидов по взаимной растворимости [1–5, 7]

| Системы с полной растворимостью   | Системы с ограниченной растворимостью  | Системы с отсутствием растворимости  |
|---|--|--|
| TiC–VC<br>TiC–NbC<br>VC–NbC<br>VC–MoC (кубич)<br>Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> –Mn <sub>23</sub> C <sub>6</sub><br>Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> –Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub> | TiC–Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub><br>TiC–MoC(Mo <sub>2</sub> C)<br>VC–Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )<br>VC–MoC(некубич)<br>NbC–Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )<br>VC–Mn <sub>a</sub> C <sub>b</sub><br>VC–Fe <sub>3</sub> C<br>Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> –Mn <sub>a</sub> C <sub>b</sub><br>Cr <sub>a</sub> C <sub>b</sub> –Fe <sub>3</sub> C | TiC–Mn <sub>a</sub> C <sub>b</sub><br>TiC–Fe <sub>3</sub> C<br>MoC(Mo <sub>2</sub> C)–<br>–Mn <sub>a</sub> C <sub>b</sub><br>MoC(Mo <sub>2</sub> C)–Fe <sub>3</sub> C<br>NbC–Fe <sub>3</sub> C<br>NbC–Mn <sub>a</sub> C <sub>b</sub> |
| Отношение атомных радиусов металлов   |  |  |
| RMe <sub>1</sub> /RMe <sub>2</sub> =<br>= 1,0 ± 0,1   | RMe <sub>1</sub> /RMe <sub>2</sub> =<br>= 1,0 ± 0,15   | RMe <sub>1</sub> /RMe <sub>2</sub> =<br>= 1,0 ± 0,30   |

В [6] показано, что растворимость в сложных карбидных системах можно также оценивать величиной энергии упругой деформации, возникающей при растворении в карбиде атомов другого металла. Эта энергии увеличивается по мере замещения одного вида атомов другим, достигая максимума, как правило, при соотношении исходных компонентов, близком к эквимольному (ZrC–VC, HfC–VC).

В [7] определены условия образования непрерывных твердых растворов замещения. К основным условиям относятся: одинаковый тип кристаллического строения с близкими значениями периодов решеток, одинаковый тип химической связи в этих соединениях, небольшое различие атомных радиусов, одинаковый стехиометрический состав. Г. В. Самсонов добавляет к ним еще два условия: одинаковый тип координации (4) близкие значения SWACK-*d*<sup>f</sup> металлических компонентов [2, 8]. Согласно теории конфигурационной локализации ва-

лентных электронов (КЛВЭ) способность карбидов металлов IV группы неограниченно растворять карбиды металлов V группы и многие карбиды металлов VI группы объясняется значительным «резервом» донорной способности атомов металлов IV группы, не позволяющим дестабилизировать sp<sup>3</sup>-конфигурации углерода. Поскольку донорная способность переходных металлов уменьшается по мере перехода от IV к VII группе периодической системы элементов, карбиды металлов V группы способны растворять меньшее количество карбидов, нежели карбиды металлов IV группы. Растворимость же карбидов металлов IV и V групп в карбидах металлов VIA и VIIA групп оказывается низкой или равной нулю из-за резкой стабилизации sp<sup>3</sup>-конфигураций углерода и соответствующей перестройки решетки.

Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия на твердых сплавах пока мало изучены. Причем двухкомпонентным диффузионным карбидным слоям посвящено наибольшее число работ [9–12], в то время как по трехкомпонентным карбидным покрытиям на твердых сплавах практически не проведено никаких исследований, за некоторым исключением [13–17]. Структурные аспекты взаимной растворимости карбидов, входящих в состав многокомпонентных диффузионных слоев, рассмотрены лишь в нескольких работах [16, 17].

В настоящей работе для получения двух- и трехкомпонентных диффузионных карбидных покрытий на твердых сплавах применили наиболее простой и недорогой метод химико-термической обработки (ХТО) с использованием герметичных контейнеров [18]. Этот метод позволяет сформировать на твердом сплаве диффузионные покрытия, состоящие из нескольких карбидов: переменного состава и сложнелегированных [16, 17]. Современные способы нанесения защитных покрытий (PVD и CVD процессы, магнетронный способ распыления и др.) позволяют получать многослойные и многокомпонентные карбидные покрытия на рабочей поверхности твердосплавного инструмента. Однако из-за технологических особенностей этих процессов можно осаждать одновременно карбиды только одного и редко двух типов, поэтому для изучения вопроса взаимной

растворимости двух и более карбидов указанные способы не совсем приемлемы [19].

В [17] проведен сравнительный анализ морфологии, кристаллической структуры, химического и фазового состава карбидных слоев, полученных при оптимальном диффузионном насыщении твердого сплава несколькими карбидообразующими элементами в системах на основе Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb. Однако этих данных (только по двум карбидным системам) недостаточно, чтобы иметь более обобщенное суждение в вопросе взаимной растворимости карбидов в многокомпонентных диффузионных покрытиях.

В настоящей работе поставлены следующие задачи: оптимизировать процессы насыщения твердого сплава карбидообразующими металлами в системах: Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb; провести сравнительный анализ кристаллохимической структуры, фазового и химического составов оптимизированных трехкомпонентных диффузионных карбидных слоев; установить взаимосвязь между природой, характером взаимодействия карбидов диффузионного слоя и режущими свойствами твердых сплавов.

Из-за большого объема поставленных задач в данной работе ограничили исследованиями покрытий только на одном типе твердого сплава – T15K6.

**Объекты и методика исследований.** Одно-, двух- и трехкомпонентные карбидные покрытия в системах на основе карбидообразующих элементов Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb были получены на твердом сплаве T15K6 (79 % WC, 15 % TiC и 6 % Co) высокотемпературным методом ХТО. Твердосплавные образцы 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) + 1 %  $NH_4Cl$ , где оксиды  $Me_xO_y$  =  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Nb_2O_5$

являлись поставщиками карбидообразующих металлов. Предварительно восстановленную смесь размалывали и просеивали. Когда в нее дополнительно добавляли активатор (2 %  $NH_4Cl$ ), смесь для ХТО была готова к употреблению.

Структуру и фазовый состав карбидных покрытий изучали методами микроструктурного, дюротрического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Испытания на износостойкость твердосплавных режущих пластин T15K6 с карбидными покрытиями проводили путем токарной обработки низколегированной конструкционной стали 40X (0,4 % C, 1 % Cr) при следующих условиях резания: скорость резания – 100 м/мин, подача – 0,2 мм/об, глубина резания – 1 мм. Показатель относительной износостойкости карбидных покрытий определяли по формуле  $K_w = t_1/t_2$ , где  $t_1$  – время работы твердосплавных режущих пластин без покрытий при критериальном значении лунки износа 0,8 мм;  $t_2$  – то же пластин с покрытиями при критериальном значении лунки износа 0,5 мм.

Оптимизацию составов насыщающих смесей по износостойкости твердых сплавов осуществляли методом математического симплекс-планирования на основании 19 экспериментальных опытов в каждой из четырех систем Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb для твердого сплава T15K6 [20]. На основании рассчитанных с помощью ЭВМ математических моделей были построены диаграммы «состав – свойство» для исследуемых карбидных систем.

**Результаты исследований.** ХТО твердого сплава T15K6 в алюминотермических порошковых средах из оксидов металлов проводили в соответствии матрицей планирования, составленной при оптимизации карбидных слоев по износостойкости в трехкомпонентных системах на основе Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb [20]. Сравнительные данные по износостойкости, микротвердости и толщине карбидных покрытий, полученных на твердом сплаве T15K6 в соответствии с матрицей планирования в указанных четырех системах, представлены в табл. 2, 3. Согласно примененному методу симплекс-планирования параметром оптимизации  $y$  являлась износостойкость карбидных слоев, а в качестве независимых переменных взяты оксиды карбидообразующих

щих элементов, например  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $x_1$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $x_2$ ),  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x_3$ ), для Cr–Ti–V системы и т. д. Причем сумма оксидов металлов  $\text{Me}_x\text{O}_y$  в порошковой смеси, содержащей 98 % (50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 35 %  $\text{Me}_x\text{O}_y$  + 15 % Al) + 2 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , была по-

стоянной, например сумма  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{V}_2\text{O}_5$  в Cr–Ti–V системе равна 100 % (или 1 в доле-вом соотношении). Геометрическая интерпретация полученных данных (табл. 2, 3) представлена на рис. 1, 2.

Таблица 2

Результаты исследования толщины и свойств диффузионных карбидных слоев на твердом сплаве T15K6 для Cr–Ti–V и Cr–V–Mo систем

| Состав активной части смеси, доли единицы |                |                        | Микротвердость слоя $H_{\mu}$ , МПа | Относительная износостойкость слоя $K_w$ | Толщина карбидной зоны, мкм |
|---|----------------|------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$                   | $\text{TiO}_2$ | $\text{V}_2\text{O}_5$ |                                     |  |                             |
| 1   | 0              | 0                      | 15000                               | 2,0                                      | 10                          |
| 3/4                                       | 1/4            | 0                      | 18100                               | 2,2                                      | 8                           |
| 1/2                                       | 1/2            | 0                      | 21400                               | 2,6                                      | 5                           |
| 1/4                                       | 3/4            | 0                      | 19000                               | 2,0                                      | 7                           |
| 0   | 1              | 0                      | 14000                               | 2,2                                      | 7*                          |
| 0   | 3/4            | 1/4                    | 20600                               | 2,8                                      | 6                           |
| 0   | 1/2            | 1/2                    | 23000                               | 3,1                                      | 5                           |
| 0   | 1/4            | 3/4                    | 20600                               | 3,0                                      | 4                           |
| 0   | 0              | 1                      | 17000                               | 2,8                                      | 5                           |
| 1/4                                       | 0              | 3/4                    | 19000                               | 2,6                                      | 6                           |
| 1/2                                       | 0              | 1/2                    | 21400                               | 2,7                                      | 4                           |
| 3/4                                       | 0              | 1/4                    | 19000                               | 2,3                                      | 7                           |
| 1/2                                       | 1/4            | 1/4                    | 29000                               | 2,7                                      | 7                           |
| 1/4                                       | 1/2            | 1/4                    | 31000                               | 4,4                                      | 4                           |
| 1/4                                       | 1/4            | 1/2                    | 30000                               | 3,4                                      | 5                           |
| 1/3                                       | 1/3            | 1/3                    | 32000                               | 4,0                                      | 5                           |
| 3/4                                       | 1/8            | 1/8                    | 18000                               | 1,7                                      | 10                          |
| 1/8                                       | 3/4            | 1/8                    | 18000                               | 2,8                                      | 5                           |
| 1/8                                       | 1/8            | 3/4                    | 18000                               | 2,8                                      | 7                           |

| Состав активной части смеси, доли единицы |                        |                | Микротвердость слоя $H_{\mu}$ , МПа | Относительная износостойкость слоя $K_w$ | Толщина карбидной зоны, мкм |
|---|------------------------|----------------|-------------------------------------|--|-----------------------------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$                   | $\text{V}_2\text{O}_5$ | $\text{MoO}_3$ |                                     |  |                             |
| 1   | 0                      | 0              | 15000                               | 2,0                                      | 10                          |
| 3/4                                       | 1/4                    | 0              | 19000                               | 2,3                                      | 7                           |
| 1/2                                       | 1/2                    | 0              | 21400                               | 2,7                                      | 4                           |
| 1/4                                       | 3/4                    | 0              | 19000                               | 2,6                                      | 6                           |
| 0   | 1                      | 0              | 17000                               | 2,8                                      | 5                           |
| 0   | 3/4                    | 1/4            | 17400                               | 2,8                                      | 5                           |
| 0   | 1/2                    | 1/2            | 15300                               | 2,0                                      | 4                           |
| 0   | 1/4                    | 3/4            | 13200                               | 1,2                                      | 6                           |
| 0   | 0                      | 1              | –                                   | 1,0                                      | –**                         |
| 1/4                                       | 0                      | 3/4            | 15000                               | 2,0                                      | 4                           |
| 1/2                                       | 0                      | 1/2            | 17400                               | 2,6                                      | 4                           |
| 3/4                                       | 0                      | 1/4            | 19200                               | 2,4                                      | 7                           |
| 1/2                                       | 1/4                    | 1/4            | 28000                               | 5,0                                      | 6                           |
| 1/4                                       | 1/2                    | 1/4            | 32500                               | 6,6                                      | 4                           |
| 1/4                                       | 1/4                    | 1/2            | 33000                               | 6,5                                      | 3                           |
| 1/3                                       | 1/3                    | 1/3            | 32000                               | 6,5                                      | 4                           |
| 3/4                                       | 1/8                    | 1/8            | 15000                               | 2,0                                      | 10                          |
| 1/8                                       | 3/4                    | 1/8            | 18000                               | 2,0                                      | 6                           |
| 1/8                                       | 1/8                    | 3/4            | 11000                               | 1,2                                      | 7                           |

Таблица 3

Результаты исследования толщины и свойств диффузионных карбидных слоев на твердом сплаве T15K6 для Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb систем

| Состав активной части смеси, доли единицы |                |                | Микротвердость слоя $H_{\mu}$ , МПа | Относительная износостойкость слоя $K_w$ | Толщина карбидной зоны, мкм |
|---|----------------|----------------|-------------------------------------|--|-----------------------------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$                   | $\text{TiO}_2$ | $\text{MoO}_3$ |                                     |  |                             |
| 1   | 0              | 0              | 15000                               | 2,0                                      | 10                          |
| 3/4                                       | 1/4            | 0              | 18100                               | 2,2                                      | 8                           |
| 1/2                                       | 1/2            | 0              | 21400                               | 2,6                                      | 5                           |
| 1/4                                       | 3/4            | 0              | 19000                               | 2,0                                      | 7                           |
| 0   | 1              | 0              | 14000                               | 2,2                                      | 7*                          |
| 0   | 3/4            | 1/4            | 17400                               | 2,4                                      | 7                           |
| 0   | 1/2            | 1/2            | 18300                               | 1,5                                      | 5                           |
| 0   | 1/4            | 3/4            | 13200                               | 1,2                                      | 4                           |
| 0   | 0              | 1              | –                                   | 1,0                                      | –**                         |
| 1/4                                       | 0              | 3/4            | 15000                               | 2,0                                      | 4                           |
| 1/2                                       | 0              | 1/2            | 17400                               | 2,6                                      | 4                           |
| 3/4                                       | 0              | 1/4            | 19200                               | 2,4                                      | 7                           |
| 1/2                                       | 1/4            | 1/4            | 28000                               | 3,0                                      | 8                           |
| 1/4                                       | 1/2            | 1/4            | 32500                               | 6,2                                      | 5                           |
| 1/4                                       | 1/4            | 1/2            | 33000                               | 6,2                                      | 4                           |
| 1/3                                       | 1/3            | 1/3            | 33000                               | 5,1                                      | 4                           |
| 3/4                                       | 1/8            | 1/8            | 17000                               | 1,5                                      | 10                          |
| 1/8                                       | 3/4            | 1/8            | 19000                               | 3,1                                      | 5                           |
| 1/8                                       | 1/8            | 3/4            | 14000                               | 3,0                                      | 6                           |

| Состав активной части смеси, доли единицы |                        |                         | Микротвердость слоя $H_{\mu}$ , МПа | Относительная износостойкость слоя $K_w$ | Толщина карбидной зоны, мкм |
|---|------------------------|-------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$                   | $\text{V}_2\text{O}_5$ | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |                                     |  |                             |
| 1   | 0                      | 0                       | 15000                               | 2,0                                      | 10                          |
| 3/4                                       | 1/4                    | 0                       | 19000                               | 2,3                                      | 7                           |
| 1/2                                       | 1/2                    | 0                       | 21400                               | 2,7                                      | 4                           |
| 1/4                                       | 3/4                    | 0                       | 19000                               | 2,6                                      | 6                           |
| 0   | 1                      | 0                       | 17000                               | 2,8                                      | 5                           |
| 0   | 3/4                    | 1/4                     | 23600                               | 2,4                                      | 8                           |
| 0   | 1/2                    | 1/2                     | 22000                               | 3,0                                      | 4                           |
| 0   | 1/4                    | 3/4                     | 20000                               | 2,6                                      | 6                           |
| 0   | 0                      | 1                       | 16500                               | 2,3                                      | 7                           |
| 1/4                                       | 0                      | 3/4                     | 21000                               | 2,4                                      | 7                           |
| 1/2                                       | 0                      | 1/2                     | 20000                               | 2,7                                      | 8                           |
| 3/4                                       | 0                      | 1/4                     | 19000                               | 2,3                                      | 10                          |
| 1/2                                       | 1/4                    | 1/4                     | 23600                               | 3,4                                      | 5                           |
| 1/4                                       | 1/2                    | 1/4                     | 32000                               | 5,5                                      | 4                           |
| 1/4                                       | 1/4                    | 1/2                     | 32500                               | 5,5                                      | 4                           |
| 1/3                                       | 1/3                    | 1/3                     | 32000                               | 5,0                                      | 4                           |
| 3/4                                       | 1/8                    | 1/8                     | 18000                               | 1,8                                      | 10                          |
| 1/8                                       | 3/4                    | 1/8                     | 18000                               | 2,2                                      | 7                           |
| 1/8                                       | 1/8                    | 3/4                     | 22500                               | 2,0                                      | 7                           |

\* Формируется диффузионный слой из интерметаллида  $\text{TiAl}_3$  с включениями TiC.

\*\* При молибденировании зона карбидов в диффузионном слое отсутствует.

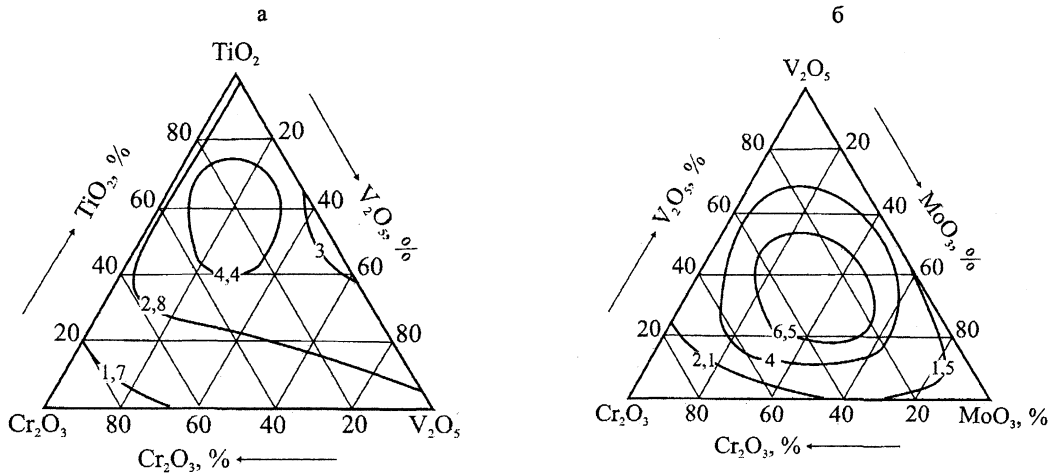


Рис. 1. Зависимость относительной износостойкости карбидных слоев на твердом сплаве Т15К6 от состава насыщающей смеси в системах на основе: а – Cr–Ti–V; б – Cr–V–Mo

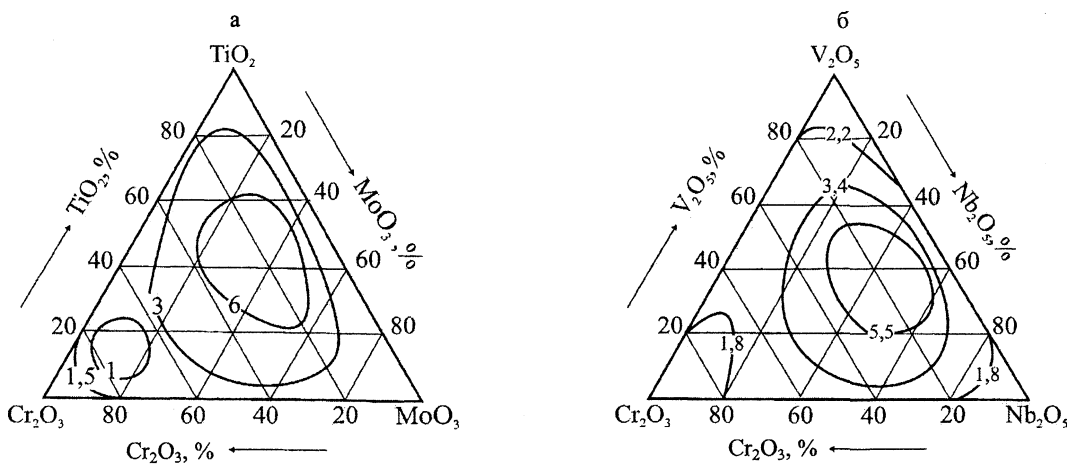


Рис. 2. Зависимость относительной износостойкости карбидных слоев на твердом сплаве Т15К6 от состава насыщающей смеси в системах на основе: а – Cr–Ti–Mo; б – Cr–V–Nb

В результате оптимизации в каждой из исследуемых карбидных систем выявлена одна область оптимальных составов активных компонентов порошковых сред, ХТО в которой твердого сплава Т15К6 повышает его износостойкость в 4,4–6,6 раза, а микротвердость – выше 32000 МПа (рис. 1, 2). Для изучения вопроса, связанного с взаимной растворимостью карбидов, входящих в состав трехкомпонентных Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb диффузионных слоев, выбраны четыре оптимизированных по износостойкости покрытия. Они получены при соотношении оксидов в смеси: 50 % TiO<sub>2</sub> + 25 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % MoO<sub>3</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 % TiO<sub>2</sub> + 25 % MoO<sub>3</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Данные по химическому, фазовому составу указанных карбидных покрытий и измене-

ния параметров решетки образуемых карбидных фаз приведены в табл. 4.

Микроструктуры оптимизированных Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb карбидных диффузионных слоев представлены на рис. 3.

Как видно из табл. 2–4 и рис. 3, максимальные показатели износостойкости твердого сплава Т15К6 достигаются при формировании сплошных Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb диффузионных слоев с гетерогенной структурой на основе карбидов одного, двух или трех насыщаемых металлов, а оптимальная толщина карбидных слоев составляет 4–5 мкм.

Причем в оптимизированных диффузионных слоях преобладают (более 50 %) сложнлегированные карбиды титана, ниобия и хрома (карбиды металлов IV–VI групп), высокое содержание которых в покрытиях не всегда соответствует большему содержанию оксидов этих металлов в насыщающей смеси.

Научный интерес представляют результаты микрорентгеноспектрального анализа (рис. 4–6)

исследованных карбидных покрытий, полученных в оптимальных составах насыщающих смесей.

Таблица 4

Структурный, химический и фазовый анализы оптимизированных трехкомпонентных карбидных слоев, полученных на твердом сплаве T15K6

| Химический состав покрытия, %   |    |    | Фаза                            | Параметры решетки, нм |         |         |        |         |         | Состав фазы  |
|---|----|----|---------------------------------|-----------------------|---------|---------|--------|---------|---------|--|
| Cr  | Ti | V  |                                 | a                     |         | b       |        | c       |         |  |
|   |    |    |                                 | опыт.                 | табл.   | опыт.   | табл.  | опыт.   | табл.   |  |
| Насыщение Cr + Ti + V (50 % TiO <sub>2</sub> : 25 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )               |    |    |                                 |                       |         |         |        |         |         |  |
| 7   | 72 | 8  | TiC                             | 0,43095               | 0,4328  | –       | –      | –       | –       | [Ti <sub>94</sub> (Cr,Mo) <sub>6</sub> ]C                            |
|   |    |    | Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | 1,06710               | 1,0660  | –       | –      | –       | –       | [Cr <sub>99</sub> Ti <sub>1</sub> ] <sub>23</sub> C <sub>6</sub>     |
|   |    |    | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>  | 0,55765               | 0,5545  | 0,28287 | 0,2830 | 1,1486  | 1,1470  | [Cr <sub>98</sub> (Ti,V) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> C <sub>2</sub>  |
| Cr  | V  | Mo | a                               |                       | b       |         | c      |         |         |  |
|   |    |    | опыт.                           | табл.                 | опыт.   | табл.   | опыт.  | табл.   |         |  |
| Насыщение Cr + V + Mo (50 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25 % MoO <sub>3</sub> : 25 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )               |    |    |                                 |                       |         |         |        |         |         |  |
| 75  | 17 | 3  | VC                              | 0,41437               | 0,41655 | –       | –      | –       | –       | VC <sub>0,78</sub>   |
|   |    |    | Mo <sub>2</sub> C               | 0,29346               | 0,30120 | –       | –      | 0,48639 | 0,47360 | [Mo <sub>70</sub> (Cr,V) <sub>30</sub> ] <sub>2</sub> C              |
|   |    |    | Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | 1,05733               | 1,0660  | –       | –      | –       | –       | Cr <sub>23</sub> C <sub>5,86</sub>                                   |
|   |    |    | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>  | 0,54824               | 0,5545  | 0,29752 | 0,2830 | 1,15907 | 1,1470  | [Cr <sub>81</sub> (V,Mo) <sub>19</sub> ] <sub>3</sub> C <sub>2</sub> |
| Cr  | Ti | Mo | a                               |                       | b       |         | c      |         |         |  |
|   |    |    | опыт.                           | табл.                 | опыт.   | табл.   | опыт.  | табл.   |         |  |
| Насыщение Cr + Ti + Mo (50 % TiO <sub>2</sub> : 25 % MoO <sub>3</sub> : 25 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                           |    |    |                                 |                       |         |         |        |         |         |  |
| 7   | 81 | 6  | TiC                             | 0,43168               | 0,4328  | –       | –      | –       | –       | [Ti <sub>96</sub> (Cr,Mo) <sub>4</sub> ]C                            |
|   |    |    | MoC                             | 0,2856                | 0,3010  | –       | –      | 1,3724  | 1,4630  | [Mo <sub>77</sub> Ti <sub>23</sub> ]C                                |
|   |    |    | Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | 1,06367               | 1,0660  | –       | –      | –       | –       | Cr <sub>23</sub> C <sub>5,94</sub>                                   |
|   |    |    | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>  | 0,55441               | 0,5545  | 0,28341 | 0,2830 | 1,1517  | 1,1470  | [Cr <sub>98</sub> (Ti,Mo) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> C <sub>2</sub> |
| Cr  | V  | Nb | a                               |                       | b       |         | c      |         |         |  |
|   |    |    | опыт.                           | табл.                 | опыт.   | табл.   | опыт.  | табл.   |         |  |
| Насыщение Cr + V + Nb (50 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25 % Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |    |    |                                 |                       |         |         |        |         |         |  |
| 20  | 20 | 50 | VC                              | 0,41119               | 0,41655 | –       | –      | –       | –       | VC <sub>0,7</sub>  |
|   |    |    | NbC                             | 0,44198               | 0,44707 | –       | –      | –       | –       | [Nb <sub>82</sub> Cr <sub>18</sub> ]C                                |
|   |    |    | Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | 1,06285               | 1,0660  | –       | –      | –       | –       | [Cr <sub>80</sub> V <sub>20</sub> ] <sub>23</sub> C <sub>6</sub>     |

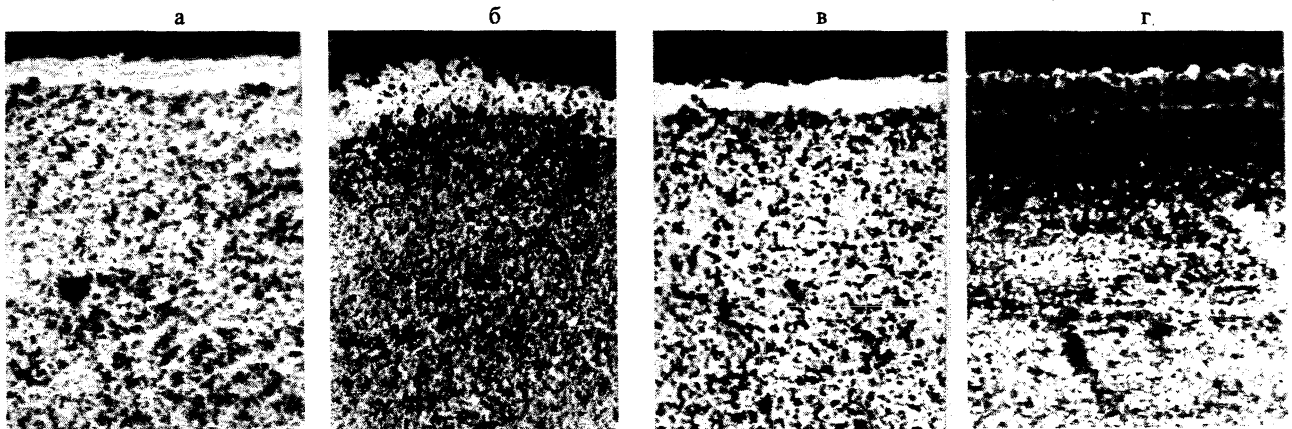


Рис. 3. Микроструктуры оптимизированных карбидных слоев на твердом сплаве T15K6, полученных при  $T = 1100$  °C и  $\tau = 6$  ч ( $\times 320$ ). Составы насыщающих смесей по основным компонентам: а – 50 % TiO<sub>2</sub> + 25 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б – 50 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % MoO<sub>3</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в – 50 % TiO<sub>2</sub> + 25 % MoO<sub>3</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; г – 50 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

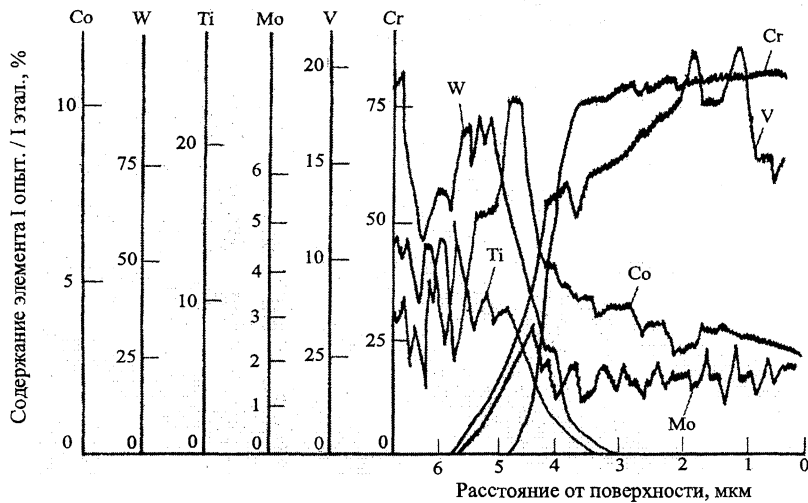


Рис. 4. Распределение элементов в диффузионном слое на твердом сплаве Т15К6, полученном при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 6\text{ ч}$  ( $\times 240$ ). Состав насыщающей смеси по основным компонентам 50 %  $\text{V}_2\text{O}_5 + 25\% \text{MoO}_3 + 25\% \text{Cr}_2\text{O}_3$

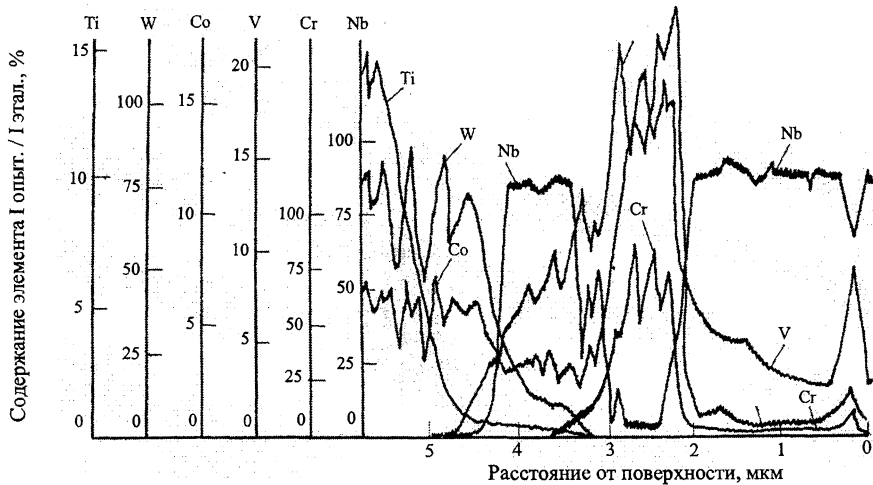


Рис. 5. Распределение элементов в диффузионном слое на твердом сплаве Т15К6, полученном при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 6\text{ ч}$  ( $\times 240$ ). Состав насыщающей смеси по основным компонентам 50 %  $\text{V}_2\text{O}_5 + 25\% \text{Nb}_2\text{O}_5 + 25\% \text{Cr}_2\text{O}_3$

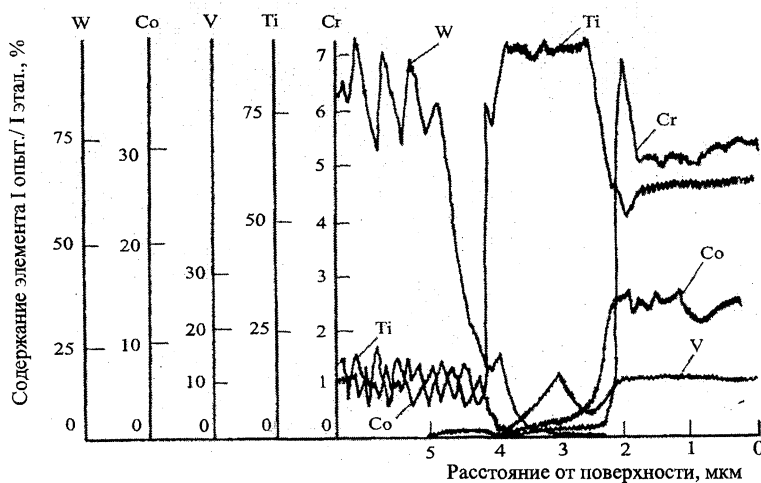


Рис. 6. Распределение элементов в диффузионном слое на твердом сплаве Т15К6, полученном при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 6\text{ ч}$  ( $\times 240$ ). Состав насыщающей смеси по основным компонентам 50 %  $\text{TiO}_2 + 25\% \text{V}_2\text{O}_5 + 25\% \text{Cr}_2\text{O}_3$

Концентрационное распределение элементов по сечению четырех диффузионных слоев (рис. 4–7) показало, что карбидные покрытия содержат все насыщающие элементы.

Отмечено, что диффузионные Cr–Ti–V и Cr–Ti–Mo покрытия, полученные в смесях на основе титана, преимущественно (более 60 %) состоят из комплексного карбида титана, содержание легирующих элементов (Cr, Mo, V) в котором меняется незначительно (2–10 %) по толщине карбидного слоя. В равновесных условиях карбиды титана, обладая высокой донорской способностью атомов металлов IV группы, могут растворять гораздо большее количество легирующих элементов. Однако процессы образования многокомпонентных и многофазовых карбидных покрытий осуществляются в неравновесных условиях и имеют сложную природу в результате диффузионного взаимодействия насыщающих карбидообразующих металлов с углеродом, взятым из карбидов, входящих в состав твердого сплава, взаимного влияния насыщающих элементов и других причин. В силу своей физической природы карбид титана обладает наиболее высокими показателями механических свойств, но даже незначительное легирование его другими металлами согласно теории локализации валентных электронов способно дополнительно стабилизировать  $sp^3$ -конфигурации углерода и обеспечить пик свойств [2, 8]. Это подтверждается более высокими показателями микротвердости и износостойкости трехкомпонентных

Cr–Ti–V, Cr–Ti–Mo покрытий по сравнению с однокомпонентными.

Напротив, при насыщении твердого сплава в Cr + V + Mo смеси с преобладанием ванадия (50 %  $V_2O_5$ ) формируется покрытие с большим содержанием (более 75 %) комплексных карбидов хрома, легированных значительно (до 20 %) ванадием и незначительно (2–3 %) молибденом. При насыщении твердого сплава в Cr + V + Nb смеси с преобладанием ванадия (50 %  $V_2O_5$ ) на его поверхности поочередно синтезируется большое количество (до 80 %) комплексных карбидов хрома или ниобия, сильно легированных (до 20 %) ванадием или хромом соответственно. Содержание всех насыщающих элементов в обоих случаях меняется по толщине карбидного слоя. Следует отметить, что в равновесных условиях карбиды ванадия обладают высокой донорской способностью атомов металлов V группы и могут значительно растворять металлы V–VI групп. Однако в полученных диффузионных покрытиях этого не наблюдается (табл. 4). По-видимому, последнее связано с преимущественным зародышеобразованием карбидов хрома или ниобия в присутствии карбида ванадия (с простой кристаллической структурой и дефицитом по углероду), положительным влиянием ванадия на диффузионную подвижность других насыщающих элементов и углерода и другими причинами, влияющими на неравновесный процесс комплексообразования сложных карбидов при ХТО.

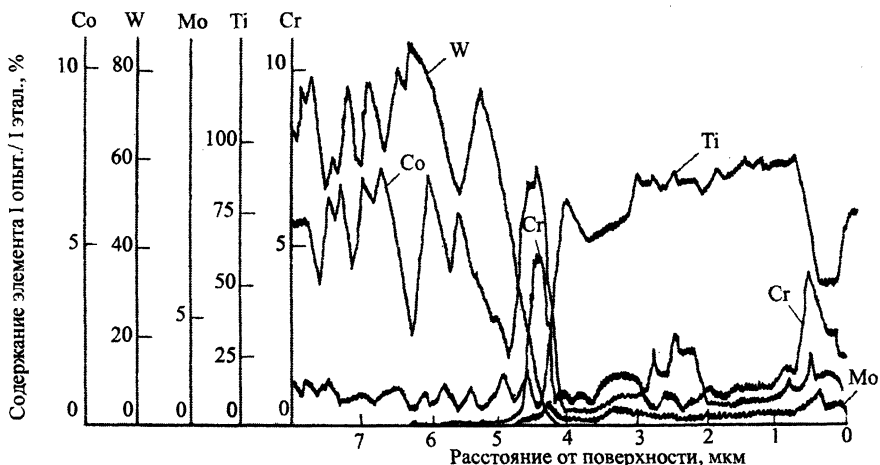


Рис. 7. Распределение элементов в диффузионном слое на твердом сплаве T15K6, полученном при  $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\tau = 6\text{ ч}$  ( $\times 240$ ). Состав насыщающей смеси по основным компонентам 50 %  $TiO_2 + 25\% MoO_3 + 25\% Cr_2O_3$



Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод, о том что более высокие режущие свойства Cr–V–Mo и Cr–V–Nb покрытий, по сравнению с однокомпонентными, обусловлены главным образом образованием в диффузионном слое твердых растворов замещения на базе карбидов хрома в первом случае и карбидов хрома и ниобия во втором случае. Хотя карбиды ниобия, и особенно хрома, как карбиды металлов V и VI групп, уступают по механическим свойствам карбидам IV группы, в результате значительного легирования их другими элементами при ХТО твердого сплава достигаются свойства покрытий на их основе такие же высокие, как и покрытий на основе карбида титана. Например, твердость нелегированных карбидов хрома (15000 МПа) при хромировании и карбидов ниобия (16500 МПа) при ниобировании возрастает до 32000–32500 МПа при совместном насыщении твердого сплава Cr + V + Mo и Cr + V + Nb и т. д.

#### ВЫВОДЫ

1. В результате оптимизации процессов получения многокомпонентных карбидных слоев в системах на основе Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb выбраны оптимальные составы насыщающих смесей, обеспечивающие повышение износостойкости твердого сплава в 4,4–6,6 раза и увеличение его микротвердости до 32000–33000 МПа. Отмечено, что трехкомпонентные диффузионные карбидные слои превосходят по износостойкости одно- и двухкомпонентные. Оптимальное насыщение твердого сплава тремя карбидообразующими элементами позволяет повысить его работоспособность по сравнению с однокомпонентным (Cr, Ti, V, Nb) в 2,2–3,1 раза.

2. Показано, что более высокая износостойкость трехкомпонентных диффузионных карбидных покрытий на твердом сплаве по сравнению с однокомпонентными достигается за счет формирования гетерогенной структуры на основе сложнелегированных карбидов металлов IV–VI групп, в которых растворены от 2 до 30 % одного или двух насыщающих элементов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдшмидт, Х. Дж. Сплавы внедрения / Х. Дж. Гольдшмидт. – М.: Мир, 1971. – 424 с.
2. Самсонов, Г. В. Физическое материаловедение карбидов / Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхья, В. С. Нешпор. – Киев: Наук. думка, 1974. – 456 с.
3. Урусов, В. С. Теория изоморфной смесимости / В. С. Урусов. – М.: Наука, 1977. – 253 с.

4. Юм-Розери, В. Введение в физическое металловедение / В. Юм-Розери. – М.: Metallurgia, 1965. – 204 с.
5. Макаров, Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах / Е. С. Макаров. – М.: Атомиздат, 1973. – 288 с.
6. Гусев, А. И. Энергия упругой деформации кристаллической решетки при образовании твердых растворов карбидов и нитридов переходных металлов / А. И. Гусев, Г. И. Швейкин // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1976. – № 8. – С. 1565–1570.
7. Корнилов, И. И. Металлиды и взаимодействие между ними / И. И. Корнилов. – М.: Наука, 1964. – 192 с.
8. Самсонов, Г. В. Конфигурационная модель вещества / Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко. – Киев: Наук. думка, 1971. – 230 с.
9. Структура, фазовый состав износостойких покрытий (Ti, Zr)C, полученных магнетронным способом / О. В. Гусев [и др.] // Поверхностные слои, точность и эксплуатационные свойства деталей машин: тез. докл. семина., Москва, 25 мая 1990 г. – М., 1990. – С. 36.
10. Громов, Ю. Н. Хромотитанирование порошковых твердых сплавов / Ю. Н. Громов, Н. Я. Кудрявцева, В. В. Котляров // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1990. – № 10. – С. 40–41.
11. Ленская, Т. Г. Диффузионное взаимодействие в системе твердый сплав с покрытием – обрабатываемый материал / Т. Г. Ленская // Исследование твердых 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 // Порошковая 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. Черная 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 // Химические методы обработки поверхности неорганических материалов: тез. докл. 3-го Всеобщего семинара, Москва, 23–24 мая 1991 г. – М., 1991. – С. 44.
15. Шматов, А. А. Многокомпонентное диффузионное насыщение твердых сплавов карбидообразующими металлами / А. А. Шматов, С. В. Побережный // Порошковая металлургия. – 2007. – № 30. – С. 252–257.
16. 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.
17. Шматов, А. А. Сопротивляемость 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.
18. Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия на железоуглеродистых сплавах / Л. Г. Ворошнин [и др.]. – Минск: БНТУ, 2007. – 470 с.
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. Новик, Ф. С. Математические методы планирования экспериментов в металловедении. Раздел III / Ф. С. Новик. – М.: МиСИС, 1970. – 106 с.

Поступила 10.01.2008