

ПОКРЫТИЯ ИЗ КАРБИДА НИОБИЯ НА СТАЛЯХ И
МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ

В последнее время значительный интерес вызывает осаждение износостойких карбидных покрытий из газовой фазы. Осаждение покрытий из карбида титана позволяет повысить в 2-10 раз стойкость инструментов из легированных сталей, предназначенных для холодной и горячей деформации металлов [1-2], повысить в 2-3 раза стойкость неперетачиваемых многогранных режущих пластин из металлокерамических твердых сплавов или увеличить скорость резания такими пластинами на 20-25% [3].

В настоящей работе исследован процесс осаждения покрытий из карбида ниобия на стали и металлокерамические сплавы. Покрытия из карбида ниобия формировались из газовой среды, в которой в качестве ниобий содержащего соединения использовался пентахлорид ниобия, а углеродсодержащего газа - пропан или метан.

Эксперименты проводились на установках с косвенным нагревом образцов. Процессы осуществлялись двумя способами: при атмосферном давлении в потоке аргона и при низком давлении (2-20мм рт.ст.) газовой среды.

Кинетику процесса осаждения изучали на образцах размером 10x15x3 мм из сталей У7 и У12 и хромистых сталей.

Установлены условия образования карбида ниобия, при которых скорость образования покрытия лимитируется: а) доставкой компонентов (пентахлорида ниобия, углеводорода) к реакционной поверхности; б) поверхностными процессами. Последующие эксперименты проводились в условиях, когда доставка ниобия и углеводорода не являлись лимитирующим фактором формирования покрытия. Например, скорость роста карбидного слоя с увеличением расхода метана и соотношения $\text{СН}_4/\text{NbCl}_5$ вначале увеличивается и при расходе более 0,75 л/час в условиях низкого давления среды остается неизменной. Скорость роста покрытия при расходе метана более 0,75 л/час не зависит от концентрации хлорида. Следовательно, скорость роста слоя при этих условиях определяется скоростью процессов, связанных с образованием карбида.

Исследовалась возможность применения двух углеродов: пропана и метана. Установлено, что вначале с увеличением расхода углеводорода наблюдается увеличение скорости роста покрытия, которая выше в случае применения пропана. Однако при увеличении расхода пропана выше 0,5 л/час наблюдалось выделение свободного углерода в виде сажи. Поэтому в последующих экспериментах в качестве углеводородсодержащего газа был выбран метан. Его применение дает возможность по сравнению с пропаном в более широком диапазоне варьировать концентрацию углеводорода в газовой фазе без заметного сажевыделения ($\text{C}_2\text{H}_6 = 0,2-2,0$ л/час, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2\text{O} = 0,5+2,5$).

При атмосферном давлении из среды пентахлорида, пропана или метана были получены плотные, хорошо сцепленные с основой покрытия из карбида ниобия. Однако скорость осаждения покрытия в этих условиях меньшая, чем при низком давлении. Например, при температуре осаждения 1000°C , соотношении $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2\text{O} = 1,0$, выдержке 1 час, скорость осаждения карбида на стали У7 при $P=760$ мм рт.ст. составляет $3,7 \cdot 10^{-3}$ г/см²·час, а при 15 мм рт.ст. - $7,2 \cdot 10^{-3}$ г/см²·час, что соответственно равно 5 мк/час и 9 мкм/час.

Исследование роли углерода подложки показало, что чем больше содержание углерода в стали, тем выше в начальный период процесса скорость образования слоя [4-5]. Причем, скорость роста карбидного покрытия в начальный промежуток времени выше, чем при дальнейшей выдержке. Повышение содержания углерода в стали (рис.1) приводит в начальный период процесса к увеличению скорости роста карбидного покрытия вследствие того, что в этот период карбидный слой образуется также за счет взаимодействия ниобия с углеродом подложки.

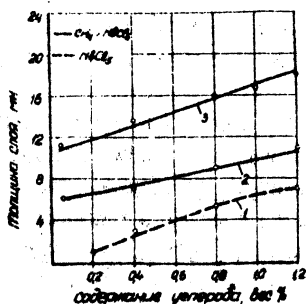


Рис.1. Зависимость толщины слоя карбида ниобия от содержания углерода в стали:
1- 1000°C , 1 час; 2- 1000°C , 1 час; 3- 1100°C , 1 час

Результаты исследования по образованию карбидного покрытия из среды $\text{CН}_4 + \text{NbCl}_5$ при низком давлении на хромистых сталях с содержанием углерода 0,4, 0,6 и 0,8% и хрома 3, 6 и 9% показали, что при увеличении содержания хрома до 9% скорость образования покрытия в начальный период осаждения уменьшается (рис.2). Это связано с тем, что хром понижает термодинамическую активность углерода в аустените, что затрудняет диффузию углерода из подложки к поверхностному слою.

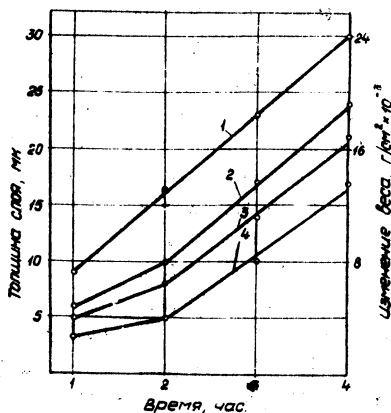


Рис.2. Зависимость толщины слоя и изменения веса от времени осаждения на хромистых сталях 0,8%С (1000°C, $\text{CН}_4/\text{NbCl}_5=1,2$)
 1—0% Cr ; 2—3% Cr ; 3—6% Cr ; 4—9% Cr

Микротвердость карбида ниобия, так же как и карбида титана, зависит от соотношения углерода и металла в области его гомогенности.

В случае образования покрытия при низком давлении газовой среды установлена возможность получения покрытия заданного состава путем подбора параметров проведения процесса. Для нанесения покрытия по составу, отвечающего нижнему пределу области гомогенности карбида ниобия ($\text{NbC}_{0,78}$), процесс проводится при наименьшем давлении 2–8 мм рт.ст., наименьшем соотношении концентрации метана и концентрации пентахлорида ниобия и наименьшей скорости потока смеси; для получения покрытия, состоящего из

$NbC_{0,98}$ - при наибольших значениях указанных параметров. При нанесении покрытий при температуре $1000^{\circ}C$, давлении 8 мм рт.ст., соотношении $CN_4/NbCl_5 = 0,5$, расходе хлорида ниобия 10 г/час и метана 0,4 л/час и общей скорости потока 1,3 м/час образуется карбидный слой со скоростью 6-8 мк/час. Микротвердость покрытия при этом составляла 2900 кг/мм^2 (нагрузка 50 г), период решетки - $4,446 \text{ \AA}$, что, по данным [6], соответствует карбиду состава $NbC_{0,78}$. На рис.3 приведены данные изменения периода решетки и микротвердости карбида от состава газовой фазы.

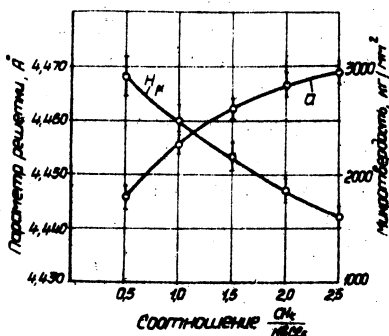


Рис.3. Зависимость периода решетки и микротвердости от соотношения $CN_4/NbCl_5$ ($1000^{\circ}C$, выдержка 2 час)

Покрытия из карбида ниобия, полученные при $1000^{\circ}C$ как при атмосферном, так и низком давлениях, обладают высокой плотностью, имеют мелкозернистую структуру (размер зерна 1-2 мк) (при толщине слоя более 4 мк) и хорошим сцеплением с основой.

Образцы размером $10 \times 20 \times 3$ мм из стали У7 с покрытием из карбида ниобия толщиной 15-20 мк подвергались закалке с температуры $770-780^{\circ}C$ из соляной ванны в воде. Отслаивания покрытия не наблюдалось.

Локальным микрорентгеноспектральным анализом установлена диффузионная зона взаимодействия покрытия и основы. При осаждении покрытия из среды, содержащей пентахлорид ниобия и метан, концентрация углерода по толщине покрытия была практически постоянной, что согласуется с данными по измерению микротвердости

и микротермо-а.д.с. При толщине карбидного слоя 40 мк, полученного при 1000°C и выдержке 4 час, железо диффундирует в карбидный слой из стали У7 на глубину 6-8 мк, а ниобий в основу, - на 5-6 мк. При использовании хромистых сталей наблюдается проникновение хрома в покрытие на глубину 4-5 мк.

Образцы из стали У7 с покрытием из карбида ниобия с микротвердостью 2800-3000 кг/мм² подвергались испытаниям на абразивное изнашивание в лаборатории кафедры "Металловедение и термическая обработка металлов" Белорусского политехнического института. Испытания проводились по непрерывно движущейся абразивной ленте (зернистость бумаги 180 мк) при следующих условиях: путь трения - 20 м, скорость движения ленты - 30 м/мин, нагрузка - 10 кг/см². Оценка износостойкости производилась по тангенсу угла наклона. Установлено, что износостойкость покрытия из карбида ниобия в 2 раза выше износостойкости борированной стали 45.

Проводились также испытания режущего инструмента из металло-керамического твердого сплава с карбидным покрытием. Карбид ниобия осаждали на режущий инструмент из сплава ВК8 двух видов: резцовые пластинки и непереатачиваемые многогранные пластинки. Режим осаждения: температура 1000°C, выдержка 1 час, давление 8 мм рт.ст., соотношение $CN_4/N_2CO_2 = 0,5$. Толщина слоя составляла 5-8 мк, микротвердость покрытия - 2800-3000 кг/мм², микротвердость режущего инструмента из сплава ВК8 без покрытия - 1100-1400 кг/мм².

Стойкость резцовых пластинок, определяемая по методу радиоактивных изотопов ¹, оценивалась по количеству продуктов износа инструмента (мг), приходящегося на единицу веса обрабатываемого материала (г), снятого в стружку.

Стойкость непереатачиваемых пятигранных пластинок исследовалась микрометрическим методом и оценивалась по времени работы до заданной величины линейного износа. Как видно из таблицы I, наибольшую стойкость при обработке серого чугуна инструмент с карбидным покрытием имеет при скоростях резания 100 и 150 м/мин, которая соответственно в 3,6 и 3,0 раза выше стойкости инструмента без покрытия. С увеличением скорости резания эффект от покрытия снижается. Было установлено, что и после образования на режущем инструменте лунки глубиной больше толщины слоя покрытия

Таблица I

Режим и результаты испытаний режущего инструмента из сплава ВК8 с покрытием из карбида ниобия

Вид инструмента	Обрабатываемый материал	Метод испытания	Режим резания				Стойкость, мин		Удельный весовой износ, мг/г·10 ⁵		Повышение стойкости
			Скорость резания, м/мин	Глубина резания, мм	Скорость подачи, мм/об	Заданная величина линейного износа, мм	сплав ВК8	сплав ВК8 с карбидным покрытием	сплав ВК8	сплав ВК с карбидным покрытием	
Резцовые пластинки (форма 0201)	Серый чугун НВ=180	Общий износ по методу радиоакт. изотопов	100	2,0	0,2	-	-	-	18	5	3,6 раза
			150	"	"	-	-	-	116	39	3,0 "
			200	"	"	-	-	-	257	198	1,3 "
Неперетачиваемые литьевые гранные пластинки (форма 2004-0051)	Титановый сплав ВТ8 НВ=315-330	Линейный износ по задней поверхности грани	60	0,5	0,11	0,6	34	68	-	-	2,0 раза
			80	"	"	1,0	14	23	-	-	1,6 "
			12 ^x	2,0	0,52	1,0	28	60	-	-	2,1 "
			30	1,0	0,3	0,55	10	35	-	-	3,5 "
			40	"	"	1,0	20	40	-	-	2,0 "
			60	"	"	1,0	8	15	-	-	1,8 "

^x Точение по окисленной поверхности.

износ инструмента существенно не ускоряется.

Исследование стойкости по линейному износу питигранных непереключаемых пластинок² (таблица I) показало, что стойкость режущего инструмента из сплава ВК8 в результате осаждения карбидного покрытия при обработке титанового сплава ВТ8 повышается при скорости резания 60 м/мин в 2 раза и 80 м/мин - в 1,6 раза; при обработке стали ШХ15 стойкость пластин увеличилась при скорости резания 30 м/мин в 3,5 раза, при 60 м/мин - в 1,8 раза.

Таким образом, покрытие из карбида ниобия существенно повышает твердость и износостойкость стали и стойкость режущего инструмента из металлокерамического твердого сплава.

Л и т е р а т у р а

1. Wiegand H., Ruppert W. *Metalloberfläche*, 14, 1960, N. 7, N. 8.
2. Mey R., *Die Technik*, 1969, N 7.
3. Folding B., *Inst. Cutt. Tool Candoiken*, 1969, N 5.
4. Минкевич А. Н., Серебренникова В. С., Кузнецов Г. Д. *Изв., ВУЗов - "Черная металлургия"*, 1971, № II.
5. Минкевич А. Н., Серебренникова В. С., Кузнецов Г. В., *МИТОМ*, 1971, № 12.
6. Ramqvist L., *Jernkont. Ann.*, 153 (1969).

¹ Испытания проводились во Всесоюзном научно-исследовательском инструментальном институте под руководством инж. В. П. Роговцева.

² Испытания проводились на кафедре резания Куиншевского политехнического института А. Н. Белсвым.