

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Руденский Сергей Георгиевич

УДК 621.793.3.004.14

ОБРАБОТКА ИЗНОСОСТОЙКИХ И УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ
НА ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ ТИПА ВК

Специальность 05.02.01 – Материаловедение в машиностроении
(промышленность)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Харьков – 1994

№ 30.497

Работа выполнена в Харьковском физико-техническом институте

Научный руководитель – доктор технических наук,
старший научный сотрудник
ЗМИЛ Виктор Иванович

Официальные оппоненты:

- доктор технических наук, профессор
СКОБЛО Тамара Семеновна
- кандидат технических наук, доцент

ЧИШКАЛА Владимир Алексеевич

Ведущее предприятие: – ПО "Завод им. Малышева"

Защита диссертации состоится "7" июня 1994г. в 11 часов
на заседании специализированного совета **К 02.17.01** в
Харьковском государственном автомобильно-дорожном техническом
университете по адресу: г.Харьков, ул.Петровского, 25.

Автореферат разослан "3" июня 1994г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат технических наук

А.В.Космин



ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00756563 (W)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Повышение работоспособности режущего инструмента при непрерывной интенсификации режимов металлообработки и возрастании требований к экономии инструментальных материалов, в частности вольфрама, является актуальной задачей машиностроения. Учитывая тот факт, что около 80% металлообработки осуществляется твердосплавным режущим инструментом, одной из первоочередных задач материаловедения в машиностроении является упрочнение инструмента из твердого сплава. Аналогичные проблемы возникают и в изыскании возможности продления срока службы вставок камер высокого давления (КВД), применяемых в промышленном производстве сверхтвердых материалов (СТМ) в Украине. Совершенствование инструмента и вставок КВД происходит по нескольким направлениям: улучшение технологии получения и приготовления твердого сплава; разработка новых видов материалов; оптимизация геометрии изделий; поверхностное упрочнение посредством нанесения защитных покрытий. Повышение стойкости режущего инструмента путем осаждения на его поверхности износостойкого покрытия является предпочтительным, потому что такой метод позволяет сочетать две важные характеристики инструмента - высокую прочность на изгиб и высокую твердость поверхности.

Несмотря на достигнутые результаты в области разработки технологии нанесения износостойких покрытий на режущий инструмент и положительные результаты использования инструмента с такими покрытиями в промышленности, остаются проблемы, связанные с обработкой ряда вязких материалов, таких как: сплавы *AK-5*; титан и титановые сплавы; жаропрочные стали на никелевой основе.

Синтез СТМ происходит при высоких (до 1800° С) температурах и давлениях (до 80 кбар), поэтому вставки КВД подвергаются достаточно жестким температурно-временным и механическим воздействиям. В этой связи для увеличения работоспособности вставок возникает необходимость нанесения на их поверхность упрочняющих покрытий.

Учитывая тот факт, что влияние защитных покрытий на работоспособность изделий является достаточно сложным, в каждом конкретном случае для получения покрытий с заданными защитными свойствами необходимо провести комплекс термодинамических и кинетических исследований по изучению процессов формирования покрытий и их физико-механических свойств с целью установления корреляции между эксплуатационными характеристиками защитного слоя и параметрами, характеризующими процесс их получения.

Настоящая работа выполнялась в соответствии с тематическим планом ХТИ и ряда директивных документов в период 1980-1992 гг.

Цель работы. Исследование физико-механических процессов формирования на твердом сплаве газодиффузионных многокомпонентных покрытий, состоящих из карбидов, боридов, силицидов титана, ниобия и вольфрама; разработка технологий нанесения износостойких и упрочняющих слоев на режущий инструмент и вставки КВД для увеличения ресурса их работы, а также внедрение результатов исследований в производство.

В рамках достижения цели, были поставлены и решены следующие задачи:

- проведены исследования и обоснован выбор состава насыщающей смеси для упрочнения изделий из твердого сплава;
- исследован механизм формирования износостойкого слоя

карбида ниобия NbC на поверхности твердого сплава термическим разложением пентахлорида ниобия $NbCl_5$ в вакууме;

- изучен процесс упрочнения поверхности твердосплавных вставок, используемых для синтеза искусственных алмазов, защитными покрытиями из вольфрама и молибдена;

- установлены зависимости износостойкости покрытий, полученных ионно-пиролитическим способом на поверхности неперетачиваемых твердосплавных режущих пластин, от технологических параметров процесса;

- с привлечением термодинамического и масс-спектрометрического анализов изучен процесс взаимодействия паров хлористого натрия с кремнием и титаном, исследован возможный механизм внешнего массопереноса титана и кремния к насыщаемой подложке;

- для твердосплавных изделий разработаны покрытия из карбида титана, полученные вакуумным газодиффузионным насыщением с использованием в качестве активатора хлористого натрия и четыреххлористого углерода;

- разработаны комплексные многокомпонентные износостойкие покрытия, состоящие из карбидов, боридов, силицидов титана на твердосплавных режущих пластинах и исследована их стойкость при точении труднообрабатываемых сталей. Состав отдельных покрытий и технологические процессы их получения рекомендованы к промышленному освоению;

- разработаны, исследованы и внедрены в промышленное производство составы и технологические процессы получения упрочняющих покрытий на твердосплавные вставки КВД.

Научная новизна. Развита представления о физико-химических явлениях, сопровождающих процессы диффузионного насыщения твердосплавных материалов с образованием износостойких покрытий, в

частности адсорбция, гетерогенные химические реакции, внешний и внутренний массоперенос. Установлены закономерности между составом и структурой износостойких покрытий, эксплуатационными характеристиками и кинетическими параметрами, характеризующими процесс их получения.

Так, в частности на основании комплексного изучения и термодинамики процессов, сопровождающих газофазное осаждение и диффузионное насыщение твердосплавных подложек тугоплавкими металлами, а также бором и кремнием, впервые предложен научно-обоснованный выбор состава и структуры покрытия и параметров технологического процесса их получения.

Изучены закономерности фазообразования и формирования структуры слоя карбида титана на поверхности твердого сплава в зависимости от температуры и потока паров хлористого натрия и четыреххлористого углерода при активированном диффузионном насыщении в высоком вакууме.

Установлено, что для слоя карбида ниобия NbC_x , полученного термическим разложением пентахлорида ниобия в вакууме, отношение атомных процентов углерода и ниобия ($x = C/Nb$) уменьшается с повышением температуры процесса формирования слоя, увеличением потока металлосодержащего соединения и уменьшением времени осаждения слоя.

Разработан метод исследования процесса образования газовой насыщающей среды при диффузионном насыщении, сочетающий термодинамический анализ возможных химических реакций и масс-спектрометрическое изучение состава газовой фазы.

Практическая ценность и реализация работы в промышленности состояла в следующем:

- выбран состав насыщающей смеси для упрочнения изделий из

7
твердого сплава;

- разработаны защитные покрытия из вольфрама и молибдена, увеличивающие ресурс работы вставок КВД;

- освоен ионно-пиролитический метод формирования износостойких покрытий на поверхности твердого сплава;

- разработаны многокомпонентные износостойкие покрытия, состоящие из карбидов, боридов, силицидов титана и карбида ниобия, повышающие эксплуатационные характеристики изделий из твердого сплава.

Полученные результаты легли в основу разработки опытно-промышленной технологии получения износостойких покрытий на непереключаемых твердосплавных режущих пластинах, которые апробированы на ряде промышленных предприятий, в частности, на заводе Южмаш (г. Днепропетровск), опытном производстве УНЦ ХФТИ.

Разработана технология упрочнения поверхности твердосплавных вставок КВД, сконструирована, изготовлена и внедрена на предприятии ЛПО "Алмаз" установка "Базальт", используемая для промышленного производства искусственных алмазов. Годовой экономический эффект от внедрения составил 703 тыс. рублей в ценах 1985 года. Мелкосерийный выпуск вставок с упрочняющими покрытиями для ПЗИА и АИ (г. Полтава) налажен в ХФТИ.

На защиту выносятся следующие положения диссертации:

- результаты теоретических расчетов и экспериментальных исследований кинетики и механизма фазообразования и формирования на твердосплавных подложках износостойких упрочняющих покрытий, получаемых методами газофазного осаждения и активированного вакуумного диффузионного насыщения;

- установлены закономерности между химическим и фазовым составом, структурой и эксплуатационными свойствами защитных

покрытий и параметрами, характеризующими процесс их получения;

- составы, технологические процессы и устройства, защищенные авторскими свидетельствами, используемые для получения износостойких и упрочняющих покрытий на изделиях из твердого сплава типа ВК;

- результаты внедрения в промышленное производство износостойких и упрочняющих покрытий на твердосплавный режущий инструмент и вставки для получения искусственных алмазов.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Всесоюзных научно-технических конференциях: "Высокотемпературные физико-химические процессы на границе раздела твердое тело-газ" (г.Звенигород, 1983 г.), "Диффузионное насыщение и покрытия на металлах" (г. Киев, 1987 г.), "Износостойкие неорганические покрытия" (г. Ленинград, 1989 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований имеется 11 публикаций, из них 5 авторских свидетельств.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка используемой литературы и приложения. Работа изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 18 таблиц и 25 рисунков. Список используемой литературы включает 123 наименования отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении проанализировано состояние проблемы, обоснована актуальность темы диссертационной работы, определено основное содержание работы, поставлены цель и задачи исследований, сформулированы научная новизна и практическая ценность, кратко изложены основные результаты.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по твердосплавному режущему инструменту и вставкам КВД, особенностям их работы, рассмотрены механизм износа инструмента и разрушения вставок КВД, основные методы упрочнения этих изделий, их преимущества и недостатки. Сформулированы основные требования, предъявляемые к режущему инструменту, вставкам КВД и сделан вывод о том, что работоспособность режущего инструмента и вставок КВД может быть повышена посредством нанесения на их поверхность защитных слоев из тугоплавких металлов. Основными методами формирования износостойких и упрочняющих покрытий на твердосплавных изделиях определены: метод кристаллизации из газовой фазы и диффузионное насыщение поверхности в вакууме.

Во второй главе приведены характеристики и некоторые свойства используемых материалов, описаны методы исследования образцов и испытаний твердосплавных режущих пластин с покрытием. В качестве основных образцов инструмента выбраны режущие пластины из сплавов ВК-6, ВК-8. Испытания пластин проводили продольным точением труднообрабатываемых сталей Х18Н10Т, 08Х16Н13М3.

Описаны вакуумные установки для получения покрытий осаждением из газовой фазы и диффузионным насыщением поверхности.

В исследованиях использовали методы рентгеноструктурного, фазового, микрорентгеноспектрального, металлографического, химического и масс-спектрометрического анализов, измерение микротвердости, а также механические и эксплуатационные испытания.

Для насыщения поверхности твердых сплавов тугоплавкими металлами был использован метод вакуумного диффузионного насыщения в порошках, преимущественно с применением активаторов в виде галогенидов. В качестве насыщающих смесей служили следующие композиции: $TiC - ZrB_2 - Al_2O_3 - B_2O_3$, $Nb - NiCl_2$.

$TiC - ZrB_2 - Ni - NiCl_2$, $B - Ti - CCl_4$, $Zr - CCl_4$,
 $WC - ZrB_2 - Ni_2C_3 - NiCl_2$. Термическую обработку режущих

пластин проводили при температурах 1100-1200° С, остаточном давлении $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па в течение 1,5 + 12 часов. Пластины с покрытиями подвергались металлографическим и рентгеноструктурным исследованиям. Испытания режущих пластин в производственных и лабораторных условиях показали, что эти покрытия из смеси карбидов, боридов, карбоборидов тугоплавких металлов увеличивают срок службы инструмента в 2-3 раза.

Покрытия из карбида ниобия NbC на твердосплавных режущих пластинах получали термическим разложением в вакууме паров пентахлорида ниобия $NbCl_5$. При разложении $NbCl_5$ на поверхности твердого сплава выделяется ниобий, который, вступая в реакцию с углеродом подложки, приводит к образованию на ней слоя карбида. Процесс проводили при давлении $10^{-4} + 10^{-5}$ мм рт.ст. и температуре - 1100 + 1250° С в течение 6 + 30 минут. Поток паров $NbCl_5$ задавался температурой контейнера. В зависимости от параметров формирования покрытия изменяется его состав, т.е. стехиометрический коэффициент X ($X = \% \text{ ат. C} / \% \text{ ат. Nb}$), а толщина слоя и его состав влияют на стойкость пластины. Было установлено, что повышение температуры процесса, увеличение потока $NbCl_5$ и уменьшение времени нанесения покрытия понижают стехиометрический коэффициент. Испытания пластин с покрытием из карбида ниобия показали, что слой NbC повышает стойкость инструмента до 6 раз при обработке стали 08Х16Н1М3.

Состав покрытий исследовали микрорентгеноспектральным методом на приборе MS-46 фирмы "САМЕСА", участок поверхности покрытие-твердый сплав исследовали в лучах поглощенных электронов, в характеристическом излучении вольфрама, кобальта и ниобия. Были

получены кривые распределения указанных элементов в зависимости от расстояния до границы образца. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что распределение вольфрама остается равномерным почти по всей глубине слоя, кроме самой границы. Распределение кобальта неравномерное – имеет место повышенная концентрация вблизи границы, а потом за ней расположена зона, обедненная кобальтом. Это можно объяснить тем, что при образовании карбида ниобия происходит обеднение приграничных областей по углероду. Металлографический анализ образцов показал, что под слоем карбида ниобия расположена зона, состоящая из η -фазы (W_3Co_3C).

Для снижения напряжений и повышения адгезии на границе твердый сплав-покрытие был разработан ионно-пиролитический метод формирования износостойкого слоя. Термическим разложением $NbCl_5$ в вакууме наносили слой карбида ниобия, а потом на него ионно-плазменным методом осаждали покрытие типа $Nb-C-N$. Подслой, полученный пиролизом, обеспечивает высокое сцепление с основой при формировании карбонитридного слоя, имеющего коэффициент термического расширения практически такой, как и у NbC . Были получены работоспособные покрытия толщиной до 50 мкм, обеспечивающие повышение стойкости инструмента до 7 раз при точении стали 08X16H1M3.

Исследовали влияние покрытий из карбидов, боридов, карбоборосилицидов титана. Покрытия получали путем формирования слоя карбида титана на поверхности твердого сплава с последующим борированием и силицированием. Титан осаждали посредством транспорта его с помощью йода через газовую фазу в вакууме. Образование карбида происходит за счет диффузии углерода из подложки. Полученные слои имели толщину от 1,5 до 16 мкм. Величина микротвердости слоев изменялась от 425 до 1860 кг/мм². Покрытия сос-

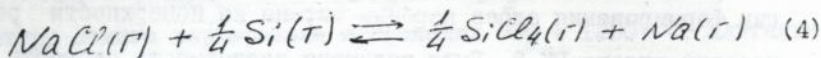
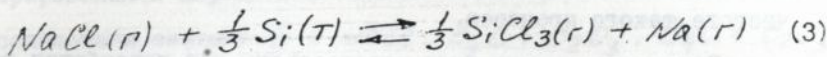
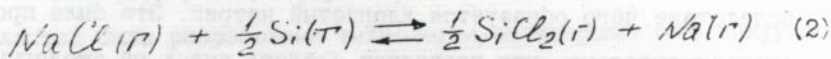
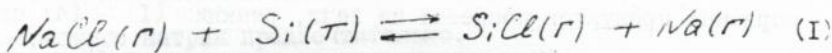
тояли из карбида титана и титана. Борирование проводили путем отжига в порошке бора в высоком вакууме при температуре 1000°C , длительность процесса изменялась от 2 до 10 часов. Покрытия состояли из следующих фаз: TiB_2 , TiB , CoB , Co_3C , Co_3B . Металлографический анализ показал, что на границе с покрытием наблюдается широкая полоса η -фазы. Распределение кобальтовой β -фазы равномерное. Измерение микротвердости показало, что существует две зоны: наружная - шириной ~ 9 мкм с твердостью $I2I4-I786$ кг/мм² и внутренняя (η -фаза) - $18,5$ мкм с микротвердостью $2026-2390$ кг/мм².

Были получены покрытия системы $TiC-B-Si$. Насыщение поверхности слоя карбоборида титана на твердом сплаве кремнием проводили в порошке Si при температуре 1000°C в высоком вакууме в течение трех часов. Покрытие состояло из диборида и дисилицида титана. Проведенные испытания неперетачиваемых режущих пластин с таким многокомпонентным покрытием показали, что стойкость инструмента при этом увеличивается в 2-4 раза при обработке стали $08X16H1M3$.

Для интенсификации технологии титанирования, борирования и силицирования были проведены исследования по изучению процесса формирования насыщающей газовой смеси при вакуумном активированном диффузионном насыщении. В широком диапазоне температур и давлений были проведены термодинамический анализ возможных химических реакций и экспериментальное масс-спектрометрическое исследование газовой среды.

Исследовали взаимодействие активатора - хлористого натрия с кремнием и титаном. Расчет и экспериментальные исследования показали, что $NaCl$ испаряется в виде молекул, без диссоциации. Взаимодействие паров хлористого натрия с кремнием возможно по

реакциям.



В результате решения указанной системы уравнений и масс-спектрометрического исследования установлено, что основными переносчиками кремния являются низшие хлориды (SiCl , SiCl_2), а в газовой фазе также присутствует треххлористый кремний (SiCl_3). Доля используемого активатора увеличивается с повышением температуры и понижением давления.

Аналогичные реакции имеют место при взаимодействии паров активатора с титаном. Основными переносчиками титана являются его низшие хлориды, что было установлено путем сравнения с масс-спектром готового тетрахлорида титана.

Процесс активированного силицирования титана отличается от вакуумного наличием множества параллельных реакций взаимодействия хлоридов кремния с титаном. Давление хлоридов кремния в $10^2 - 10^3$ превосходит давление паров кремния при вакуумном силицировании, что приводит к значительному ускорению процесса, особенно на его начальной стадии, когда еще не лимитируется диффузией в твердой фазе. Если заменить кремний на кремнийсодержащее соединение или разбавить его инертной засыпкой, то активность уменьшится и понизится давление хлоридов.

При понижении температуры, что имеет место при выходе газообразных продуктов процесса из печи, реакции (1) - (4) сдвигаются влево и происходит восстановление хлоридов парами натрия, вследствие чего образуется хлористый натрий. Это было проверено экспериментально, что позволяет сделать вывод об экологической чистоте такого процесса.

Эти исследования были использованы для разработки технологии формирования слоев карбида титана на поверхности режущих пластин сплава ВК-8. Была получена зависимость скорости роста слоя TiC от температуры и потока активатора - хлористого натрия. Металлографический и рентгеноструктурный анализы показали, что покрытие может состоять из следующих фаз: $\alpha-Ti$, TiC и $Co_3W_9C_4$. Покрытие двухслойное - наружный слой (TiC) толщиной 3-4 мкм, а внутренний ($Co_3W_9C_4$) - до 30 мкм. Имеет место прослойка η -фазы толщиной ~ 2 мкм. На пластине величина микротвердости увеличивается от центра к покрытию, подслою, толщина которого 29-32 мкм имеет значение микротвердости выше на 150 кг/мм^2 , чем основа. Покрытие TiC повышает стойкость режущих пластин в зависимости от обрабатываемого материала и режима испытания до 10 раз.

Были проведены исследования процессов формирования слоя TiC в парах четыреххлористого углерода CCl_4 в высоком вакууме, который кроме переноса титана путем образования хлоридов, может служить источником углерода. Установлена зависимость скорости роста покрытия TiC от потока CCl_4 на твердом сплаве ВК-8 и Т15К6 при температуре $T = 1000^\circ \text{C}$. Изучена кинетика осаждения TiC в интервале температур $1000 + 1200^\circ \text{C}$. Металлографический анализ показал, что двухслойное покрытие состоит из прослойки η -фазы толщиной ~ 1 мкм и слоя TiC . Повышение

стойкости режущих пластин с таким покрытием достигает 10 раз, но с точки зрения экологии использование в качестве активатора хлористого натрия предпочтительно.

Для формирования карборида титана на поверхности режущих пластин была разработана технология активированного вакуумного борирования в порошковых смесях. В качестве насыщающих смесей исследовали системы: $B + NaCl$, $B_4C + B_2O_3$, $B_4C + B_2O_3 + Al_2O_3 + NaCl$, $B + B_2O_3 + Al_2O_3$, $B + B_2C_3$. Температуру отжига варьировали в пределах $950 \div 1200^\circ C$, длительность - 2 часа. В результате проведенных исследований для получения высокоэффективных износостойких покрытий рекомендованы смеси: $B + NaCl$, $B + B_2O_3$. Разработанную технологию использовали для получения комплексных износостойких покрытий из карборидов титана, состоящих из фаз: TiB_2 , TiB , TiC . Покрытие состава $TiC - Ti(C, B) - TiB_2$ обеспечивает 13-ти кратное повышение стойкости режущих пластин при обработке стали 08X16H10M3.

В третьей главе представлены результаты исследований упрочнения вставок КВД, используемых для синтеза СМТ. Поверхностные пленки оказывают существенное влияние на прочностные характеристики основы. Это обусловлено тем, что сила, действующая на дислокацию, определяется выражением:

$$F = \frac{Gb^2}{2\pi l} \left(\frac{G_1 - G}{G_1 + G} \right),$$

где G и G_1 - упругие постоянные кристалла и пленки; b - вектор Бюргерса; l - расстояние дислокации от поверхности раздела. Поэтому поверхностные пленки (покрытия) могут как понижать, так и повышать прочность и пластичность материала подложки в зависимости от соотношения упругих постоянных материа-

ла покрытия и подложки. Этот эффект достаточно хорошо изучен на различных материалах в случае растяжения. В случае сжатия, что имеет место при синтезе СТМ, влияние пленок на физико-механические свойства материалов еще недостаточно изучены. Обычно для упрочнения материалов используют твердые пленки. Использование в качестве покрытий сравнительно мягких и более пластичных материалов по сравнению с материалом подложки неизвестно. Поэтому исследовали влияние покрытий на упрочнение твердосплавных вставок КВД. Защитные слои использовались двух типов: твердые, состоящие из карбидов, боридов тугоплавких металлов и достаточно пластичные из вольфрама, молибдена, а также их комбинации. Покрытия на поверхности твердого сплава формировали осаждением из газовой фазы, насыщением в вакууме. Для диффузионного насыщения использовали смесь: $WC + ZrB_2 + N_2O_3 + NiCl_2$. Покрытия из вольфрама и молибдена получали термическим разложением их карбониллов. Максимальное повышение стойкости вставки КВД - в 10 раз до прогара лунки и в 1,8 раза до разрушения, было получено для защитных слоев вольфрама. Проведенные исследования показали, что оптимальная толщина слоя составляет 80-100 мкм.

В четвертой главе описана установка "Базальт". Для нанесения защитных слоев в производственных условиях на вставки КВД была разработана и изготовлена опытно-промышленная установка "Базальт", а также технология осаждения покрытий термическим разложением карбонила вольфрама в вакууме. Проведены исследования по оптимизации параметров формирования покрытий для этой установки. Одним из основных технологических показателей установки является коэффициент полезного использования карбонила вольфрама. Проведенные исследования позволили оптимизировать режим формирования защитных покрытий, обеспечен коэффициент по-

1.

лезного использования карбонила вольфрама более 50 % при скорости осаждения слоя выше 50 мкм/час. Установка "Базальт" внедрена на предприятии ЛПО "Алмаз" (г. Лермонтов), а также положительные результаты получены на ПЗИА и АИ (г. Полтава).

ВЫВОДЫ

Выполненные исследования позволяют сформулировать основные результаты работы и выводы.

1. На основании анализа научных представлений явлений адсорбции, гетерогенных химических реакций, диффузии, кинетики внешнего и внутреннего массопереноса, сопровождающих вакуумную активированную химико-термическую обработку и газофазное осаждение материалов, а также термодинамического анализа возможных протекающих при этом реакций сформулирован научно-обоснованный подход к изысканию состава износостойких и упрочняющих покрытий и технологических процессов их получения для увеличения стойкости режущих пластин и вставок КВД, изготовленных из твердого сплава типа ВК, которые используются в инструментальной промышленности и производстве искусственных алмазов.

2. Используя методы микрорентгеноспектрального, рентгеновского, химического и металлографического анализов исследованы кинетика и предложен возможный механизм образования на твердосплавных режущих пластинах покрытия из карбида ниобия путем термического разложения $NbCl_5$. Установлены зависимости влияния кинетических параметров, характеризующих процесс формирования покрытия на его состав, структуру и режущие свойства. Показано, что повышение температуры осаждения и потока пентахлорида ниобия, а также уменьшение времени осаждения приводят к пониже-

нию стехиометрического коэффициента. Под покрытием находится на, обогащенная кобальтом и содержащая η -фазу. Отжиг в углекислом газе устраняет из приповерхностной области твердого сплава включения свободного углерода, уменьшающего его прочность. Покрытие из карбида ниобия повышает стойкость твердосплавных режущих пластин до 6 раз. Применение слоя NbC , осажденного термическим разложением $NbCl_5$, в качестве подслоя ионно-плазменного покрытия $Nb-C-N$ обеспечивает повышение стойкости инструмента до 7 раз при точении труднообрабатываемых титановых сплавов.

3. Изучены кинетика и термодинамика процесса формирования защитных слоев в системах $NbCl_5 - Si - Ti$, $NbCl_5 - Ti - B$ применительно к повышению стойкости режущего инструмента. Исследованы состав газовой фазы, массоперенос, влияние активатора на повышение скорости образования диффузионного слоя. Установлена зависимость влияния компонентов насыщающей смеси на состав, структуру и скорость формирования покрытия. Показано, что насыщение поверхности из смеси, содержащей инертную добавку, понижает поток насыщающего вещества, что приводит к уменьшению его концентрации в приповерхностном слое. Разработана методика таких исследований, сочетающая применение масс-спектрометрии состава газовой фазы при высоких температурах, термодинамический анализ возможных химических реакций, имеющих место при взаимодействии активатора с насыщающим элементом и поверхностью подложки. Установлено, что при использовании в качестве активатора галогенидов основными переносчиками кремния и титана являются их низшие хлориды. Показано и экспериментально подтверждено, что технология вакуумного диффузионного активированного насыщения при использовании хлористого натрия является экологически чистой.

4. Предложен состав порошковой смеси ($50\% WC + 40\% ZrB_2 + 8\% Ni_2O_3 + 2\% NiCl_2$) и режимы отжига в ней изделий из твердого сплава. Такая обработка повышает стойкость неперетачиваемых режущих пластин в 2-3 раза, увеличивает ресурс работы вставок КВД до прогара лунки в 3,2 раза и в 1,4 раза до выхода их из строя.

5. Установлено, что износостойкие покрытия, состоящие из $TiC - TiB_2$, $TiC - (Si, B)Ti$, где слой карбида титана получен посредством осаждения титана в парах йода, повышает стойкость неперетачиваемых твердосплавных пластин в 4-6 раз в зависимости от состава слоя, его структуры, толщины и параметров формирования. Изучен процесс образования в высоком вакууме слоя карбида титана на поверхности твердых сплавов типа ВК, ТК посредством использования паров четыреххлористого углерода. Установлена зависимость скорости роста покрытия от температуры и потока паров CCl_4 , исследованы структура и состав получаемых слоев. Определено, что такое покрытие повышает стойкость неперетачиваемых режущих пластин из твердого сплава ВК-8 до 10 раз при точении труднообрабатываемых сталей.

6. Показано, что применение технологии титанирования в парах хлористого натрия неперетачиваемых режущих пластин из твердого сплава типа ВК для формирования на них покрытия из карбидов титана, повышает стойкость до 10 раз. Определена зависимость скорости роста карбида титана от параметров осаждения, в частности от температуры процесса, потока хлористого натрия и времени осаждения, исследованы структура и состав покрытия.

7. Проведены исследования градиентных покрытий системы $TiC - B$ на поверхности неперетачиваемых режущих пластин из твердого сплава ВК-8, которые получали титанированием поверхности

твердого сплава в парах хлористого натрия с последующим борированием. Определены режимы и состав смесей, обеспечивающие высокую твердость поверхности режущих пластин и повышающие их стойкость в 13 раз.

8. Разработаны защитные покрытия из вольфрама и молибдена, получаемые термическим разложением соответствующих карбониллов в вакууме, повышающие ресурс работы твердосплавных вставок КВД для синтеза сверхтвердых материалов. Установлено, что слой молибдена, вольфрама увеличивает стойкость до прогара лунки вставки КВД в 8,8 и 10 раз, общую стойкость до разрушения в 1,6 и 1,8 соответственно. Определена оптимальная толщина вольфрамового покрытия равная 80-100 мкм.

9. Для нанесения защитных покрытий на твердосплавные вставки создана опытно-промышленная установка "Базальт", которая внедрена в серийное производство на предприятии ЛПО "Алмаз" (г. Дербент, Ставропольский край). Годовой экономический эффект от внедрения технологии получения упрочняющих покрытий и установки составил 703 тыс. рублей в ценах 1985 года при объеме внедрения около 4,5 тонн твердого сплава в год.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Состав для диффузионного насыщения твердосплавного инструмента. /В.М.Криворучко, С.Г.Руденский. -А.с. № 9Г7562.

2. Устройство сверхвысокого давления и температуры. /В.П. Барабан, Н.И.Глушко, Ю.В.Керебцов, В.И.Зинь, В.Ф.Зеленский, Г.Н.Картмазов, В.М.Криворучко, В.М.Кривоспицкий, В.Г.Маринин, Ю.И.Поляков, С.Г.Руденский, О.А.Саванович. -А.с. № 1027878.

3. Материал на основе спеченного твердого сплава с покры-

твом из карбида ниобия. /В.М.Криворучко, С.Г.Руденький, Д.Н.Огиенко. -А.с. № II2599I.

4. Устройство сверхвысокого давления и температуры и способ его изготовления. /В.М.Криворучко, В.И.Змий, Д.Н.Огиенко, В.И.Миненков, И.С.Лесной, А.Г.Жир, С.Г.Руденький. -А.с. № I646099.

5. Устройство для нанесения покрытий из йодидов металлов на внутреннюю поверхность труб. /В.М.Криворучко, Д.Н.Огиенко, С.Г.Руденький. -А.с. № I249964.

6. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.П., Новицкий А.П., Руденький С.Г. Исследование активированного силицирования молибдена с применением метода масс-спектрометрии. //Высокотемпературные физико-химические процессы на границе раздела твердое тело-газ. М., 1984. с. III-II3.

7. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.П., Руденький С.Г. Новицкий А.П. Масс-спектрометрический анализ компонентов газовой смеси в процессе получения защитных покрытий методом активированного силицирования. //Депонирована УкрНИНТИ б/о 998, № 4, 1984.

8. Змий В.И., Овчинников В.С., Огиенко Д.Н., Прошак Л.И., Руденький С.Г., Юрченко М.И. Масс-спектрометрическое определение соединений-переносчиков кремния в процессе диффузионного насыщения в вакууме. //Диффузионное насыщение и покрытия на металлах. Киев, 1988, с. 75-82.

9. Змий В.И., Овчинников В.С., Огиенко Д.Н., Прошак Л.И., Руденький С.Г., Юрченко М.И. Масс-спектрометрическое исследование газообразных продуктов взаимодействия титана с хлористым натрием. //Жаростойкие неорганические покрытия. "Наука", Ленинград, 1990, с. 47-52.

Ю. Алексеевко И.В., Картмазов Г.Н., Лукирский Ю.В., Поляков Ю.И., Руденский С.Г. Получение тугоплавких соединений методом комбинированного атомно-ионного распыления (АИР). //Вопросы атомной науки и техники, серия "Атомное материаловедение", 1986, вып. 2(22), с. 46-49.

II. Поляков Ю.И., Прошак Л.И., Руденский С.Г. Масс-спектрометрическое исследование взаимодействия пентахлорида ниобия с поверхностью оксида алюминия. //Вопросы атомной науки и техники, серия "Атомное материаловедение", 1988, вып. I(27), с. 19-22.

Руд ✓

Кур. ДС. а А

Ответственный за выпуск к.т.н., профессор Солнцев Л.А.

От 12.05.1994г.

Заказ № 125. Объем 1,0 печ.лист.

Тираж 100 экз.

458191

