

УДК 669.018.25:621.793.184.762.8

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НАУЧНОЙ ПРОБЛЕМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ (ОБЗОР)

**Осколкова Т.Н.<sup>1</sup>**, к.т.н., доцент кафедры обработки металлов давлением и  
металловедения. *ЕВРАЗ ЗСМК* (oskolкова@kuz.ru)

**Глезер А.М.<sup>2</sup>**, д.ф.-м.н., профессор, директор института металловедения  
и физики металлов им. Г.В. Курдюмова (aglezer@mail.ru)

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет  
(654007, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

<sup>2</sup> Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина  
(105005, Россия, Москва, ул. Радио, 23/9, стр. 2)

**Аннотация.** Представлен обзор работ отечественных и зарубежных исследователей по поверхностному упрочнению карбидовольфрамовых твердых сплавов с целью повышения износостойкости. Большой резерв повышения износостойкости и эксплуатационной стойкости твердосплавных изделий заключается в применении поверхностных методов упрочнения с использованием различных покрытий, а также покрытия с основными структурными составляющими до 100 нм. Наиболее распространенными на карбидовольфрамовых твердых сплавах являются покрытия из карбида и нитрида титана TiC и TiN, которые обладают высокой энергией связи решетки, высокой температурой плавления и твердостью. Применение карбида и нитрида титана в качестве поверхностных слоев на твердосплавном инструменте дает снижение коэффициента трения в паре со сталью в 1,5 – 2,0 раза, а использование ионно-плазменного покрытия состава TiN + ZrN снижает коэффициент трения в 5,9 раз по сравнению с исходным состоянием. В настоящее время широкое распространение нашли многослойные покрытия. Чаще всего используются покрытия составов TiN + TiC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiC, их износ прямо пропорционален толщине покрытия. Описанные выше комбинированные многослойные покрытия не являются окончательным решением вопроса повышения износостойкости твердых сплавов. У нас в стране проводятся работы, которые основываются на теоретических возможностях получения градиентной прочности твердого сплава от вязкой и высокопрочной сердцевины до износостойкой поверхности. В ФГУП ВНИИТС разработан способ получения сплавов с переменным содержанием кобальта по толщине пластин. Благодаря этому представляется возможным по толщине образца изменять состав сплавов от ВК20 до ВК2, вследствие чего рабочая часть пластин имеет износостойкость, равноценную сплаву ВК2, а основа способна выдерживать значительные напряжения изгиба. В последнее время в нашей стране и за рубежом стали применять всевозможный режущий инструмент с алмазным покрытием на твердых сплавах. Для увеличения долговечности твердосплавных пластин группы ВК применяют методы упрочнения с использованием концентрированных потоков энергии, среди которых обработка поверхности твердых сплавов γ-квантами, ионными пучками, лазерным лучом, электровзрывное легирование, электроэрозионное упрочнение легированием и т.д.

**Ключевые слова:** твердосплавный инструмент, поверхностное упрочнение, концентрированные потоки энергии, покрытия, износостойкость, карбидовольфрамовые твердые сплавы, микротвердость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-12-980-991

В настоящее время использование многообразных методов обработок материалов позволяет решать одну из главных проблем в машиностроении – повышение работоспособности режущих инструментов. Одним из эффективных путей решения этой задачи является разработка и быстрое развитие новых видов покрытий на твердых сплавах. Стоимость пластин из твердого сплава с покрытием возрастает по сравнению со спеченными на 15 – 20 %, в то время как стойкость инструмента при этом повышается в 2 – 9 раз. И в нашей стране, и за рубежом ведутся исследования по созданию таких износостойких покрытий. В настоящее время, например, в США около 35 % инструмента из твердых сплавов выпускается с покрытиями [1].

Проблема создания любых надежных защитных покрытий может быть разделена на две основных час-

ти. С одной стороны, задача заключается в разработке составов покрытий, которые в комплексе с основным материалом должны давать совместимые и полезные системы. С другой стороны, необходима разработка такой технологии нанесения покрытий, которая обеспечила бы максимальную надежность в работе. При решении этих задач необходимо рассматривать покрытие и защищаемый материал как единый композиционный материал, который должен соответствовать определенным требованиям.

Для нанесения покрытий на твердосплавный инструмент применяют следующие методы: газозащитный, термодиффузионный, детонационный, электронно-лучевой, способ конденсации вещества в вакууме из плазменного потока с ионной бомбардировкой, ионно-плазменное осаждение, ионное азотирование и т.д.

В работе [2] показана возможность нанесения на поверхность твердых сплавов карбидных, боридных, интерметаллидных покрытий при наличии в них титана, ванадия, хрома и бора. Установлена зависимость фазового состава, структуры, микротвердости, временного сопротивления при поперечном изгибе, износостойкости твердосплавными пластинами в зависимости от условий их насыщения. Выявлено, что стойкость при резании сталей марок 20, У8А, ШХ15, 40Х твердосплавными пластинами с защитными покрытиями повышается в 1,2 – 12,7 раза по сравнению с исходной. Максимальную стойкость показали твердые сплавы с покрытиями на основе карбидов титана и титано-никелевых интерметаллидов, хотя английской фирмой Cutanit указано на недостаток покрытий из карбида титана в связи с неизбежным появлением подслоя из  $\eta_1$ -фазы [1].

На основании исследований, проведенных в работах [3 – 5] на твердом сплаве WC – 20 % Co, авторами предложен механизм борирования твердого сплава двухфазным покрытием  $B_4C + Y_2O_3$ . Показано, что большое количество активных атомов бора, выделяющихся из содержащего бор агента  $B_4C$ , размещенного на поверхности чистой заготовки, диффундирует в кобальтовую фазу заготовки и приводит к образованию содержащего бор соединения  $W_2Co_{21}B_6$  в дополнение к образованию содержащих бор соединений на поверхности заготовки. В борированном слое (в отличие от процесса борирования без редкоземельных металлов (РЗМ)) иттрий расширяет интервал температур борирования при вакуумном спекании, а также ускоряет распад карбида  $B_4C$  и диффузию активных атомов бора в заготовку WC – 20 % Co.

Авторами работ [6 – 8] было проведено исследование поведения исходных образцов из сплава марки ВК6 и с напыленным на него слоем нитрида титана TiN толщиной 15 – 20 мкм. При анализе полученных результатов сделаны выводы, что покрытия из нитрида титана имеют повышенную износостойкость. Вместе с тем эти покрытия не лишены недостатков, главным из которых является резкое снижение защитных свойств при высоких скоростях резания из-за их невысокой трещиностойкости. В этой связи автор работ [9, 10] для устранения этих недостатков предлагает введение в состав ионно-плазменного покрытия из нитрида титана циркония. Ионно-плазменное покрытие состава TiN + ZrN наносили, применяя отдельные катоды из титана и циркония при соотношении этих элементов 50 % Ti + 50 % Zr при использовании азота в качестве реакционного газа. Ионное осаждение осуществляли при энергии ионных потоков 100 эВ, отрицательном напряжении 160 В и токе фокусирующей катушки 0,3 – 0,4 А. Два катода из титанового сплава располагали в камере установки друг против друга, а катод из циркониевого сплава – между ними. Установлено, что дополнительное легирование цирконием ионно-плазменного покрытия из нитрида титана на твердых

сплавах ВК10КС и ВК8 приводит к повышению нанотвердости на 23 %, снижению коэффициента трения по сравнению с исходным спеченным состоянием твердого сплава в 5,9 раз.

В работе [11] для повышения износостойкости изделий из твердых сплавов с регулируемыми характеристиками покрытия на основе соединений титана с углеродом и азотом при одновременном повышении производительности процесса предлагается нагревать твердый сплав в порошковой смеси с последующим взаимодействием с реагирующим газом. В качестве реагирующего газа используется азот или его смесь с аммиаком. Порошковая смесь содержит нитрид и/или карбонитрид титана, хлористый аммоний и титан при следующем соотношении компонентов: 67 – 75 % нитрида и/или карбонитрида титана, 1 – 3 % хлористого аммония, 22 – 30 % титана. Нагрев осуществляли в потоке аргона со скоростью 25 – 30 °С/мин до температуры 800 – 870 °С, затем отключали подачу аргона и подавали реагирующий газ с расходом 1,0 – 1,5 л/мин в течение 5 – 20 мин. После этого нагрев прекращали и изделия охлаждали в потоке азота. Предлагаемые износостойкие покрытия с регулируемыми характеристиками на твердосплавных пластинах могут быть использованы в машиностроении, горнодобывающей промышленности и в волоочильном деле.

С целью повышения износостойкости твердого сплава ВК8 предлагается [12] модифицировать рабочую поверхность квазиаморфным покрытием из карбида кремния SiC с формированием композиционной субструктуры повышенной плотности на глубину до десятка слоев зерен WC-фазы;  $H_\mu = 15 \div 18$  ГПа. При этом стойкость твердосплавных рабочих элементов в условиях ударно-абразивного износа повышается в 1,5 – 2,5 раза.

В работе [13] исследованы микропластические и микрохрупкие свойства адгезионных соединений твердого сплава WC–Co с полученными на нем методом изотермического диффузионного отжига тонкопленочными покрытиями титана, соединений бора, а также силицидов кобальта и титана. Показано, что среди проанализированных в этой работе буферных покрытий титано-кремниевое покрытие  $Ti_3Si_2$  обладает комплексом наилучших структурно-механических свойств, делающим это покрытие достаточно перспективным для дальнейшего выращивания на нем адгезионно-прочных алмазных пленок.

По мнению авторов работы [14] работоспособность режущих инструментов в большей степени определяется состоянием поверхностных слоев их рабочих поверхностей. При формировании модифицированного слоя Cr–Al–Ti на поверхности твердого сплава как бы происходит двухсторонняя блокировка контактного поверхностного слоя инструментального материала от «вредных» диффузий, одновременно выращивается минералокерамика на рабочих поверхностях инструмен-

тов, отводится тепло от режущей кромки, повышается адгезия между покрытием и основой, уменьшается трение между инструментальным и обрабатываемым материалами. Результат всего этого – повышение работоспособности режущих инструментов.

В настоящее время широкое распространение нашли многослойные покрытия. Лучшие покрытия составов TiN + TiC и  $Al_2O_3$  + TiC; их износ прямо пропорционален толщине покрытия и существенно зависит от состава. Покрытия состава TiN + TiC применяют при меньших скоростях резания. Стойкость покрытий состава  $Al_2O_3$  + TiC в два раза больше, чем покрытий состава TiN + TiC [15]. По рекомендации исследователей [15] пластина на основе спеченного твердого сплава должна иметь покрытие, состоящее из слоя карбида титана, нитрида титана или карбонитрида титана, прилегающего к основе, и расположенного на нем слоя оксида алюминия. Причем слой, прилегающий к карбиду титана, нитриду титана или карбонитриду титана, содержит эпитаксиальный  $\zeta$ -оксид алюминия или  $\theta$ -оксид алюминия, а поверхностный слой содержит не менее 90 %  $\alpha$ -оксида алюминия с размером зерен менее 1 мкм, остальное –  $\zeta$ - или  $\theta$ -оксид алюминия.

Авторами работы [16] изобретена вставка для режущего инструмента из металлокерамического твердого сплава, особенно полезного для обработки чугунов. Вставка режущего инструмента характеризуется телом из металлокерамического твердого сплава, представляющего собой карбид вольфрама WC, кубические карбонитриды, связующую кобальтовую фазу, легированную вольфрамом. Поверхностное покрытие состоит из внутреннего слоя  $TiC_xN_yO_z$  с равноосными зернами, слоя  $TiC_xN_yO_z$  со столбчатыми зернами и слоя  $Al_2O_3$ .

Износостойкие слои из нитридов и карбидов титана применяют в виде комбинированных покрытий. Фирма Vetallwerk-Pieanssee (Австрия) использует покрытия, состоящие из нескольких слоев карбонитрида титана различных составов. Толщина многослойных покрытий составляет 7 – 10 мкм, а карбидных или нитридных покрытий – 3 – 6 мкм. Английская фирма Cutanit выпускает пластины из твердого сплава, на поверхности которых находится очень тонкий (0,5 мкм) слой карбида титана, а затем слой из карбонитрида, переходящий в нитрид титана. При использовании комбинированного покрытия в подслое отсутствует  $\eta_1(Co_3W_3C)$ -фаза [1].

Государственным научно-производственным предприятием «Технология» (г. Комсомольск-на-Амуре) предложен способ получения твердосплавного инструмента из сплава BK6 со слоем титана, нанесенным на него методом конденсации с ионной бомбардировкой [17]. Техническим результатом такого решения явилось повышение эксплуатационных свойств инструмента в тяжелых условиях резания. Это достигается обеспечением градиента свойств в поверхностных слоях инструмента; в частности, изменение модуля упругости и микротвердости в поверхностных слоях твердосплав-

ного изделия обеспечивает рост трещиностойкости и прочности поверхностных слоев, что в сочетании с высокой износостойкостью и термостойкостью изделия обеспечивает существенный рост (в два и более раза) работоспособности инструмента.

Авторы работы [18] предлагают использовать многослойные покрытия, обладающие повышенной стойкостью против износа, сколов и оплавления, состоящие из внутреннего, промежуточного и поверхностных слоев. Внутренний слой содержит отдельно или совместно карбиды, нитриды, бориды и оксиды элементов IVa, Va и VIa групп и их твердые растворы, промежуточный – отдельно или совместно оксиды алюминия и циркония и их твердые растворы, наружный – столбчатую структуру карбонитридов титана.

В работе [19] предложено использовать изделия из твердого сплава с многослойными покрытиями. Поверхностный слой толщиной 2 – 100 мкм содержит 2 – 25 % связующего металла и более 25 % нитрида или карбонитрида одного или нескольких металлов IVa группы периодической системы и более 10 % карбидов или карбонитридов ванадия, ниобия, тантала и/или хрома, остальное – карбид вольфрама WC. Под ним расположен второй слой толщиной 2 – 40 мкм. Второй слой имеет более высокое содержание азота, чем первый; в основном он состоит из нитридов и/или карбонитридов металлов IVa группы периодической системы и содержит более 10 % карбидов, нитридов или оксидкарбонитридов вольфрама, молибдена, ванадия, тантала, ниобия, хрома и/или более 5 % растворенного в твердосплавной фазе ванадия, тантала, ниобия, более 2 % хрома, вольфрама, молибдена, а также более 15 % связующего вещества. Под вторым слоем имеется переходная зона толщиной 2 – 100 мкм, ее состав постепенно меняется в сторону состава сердцевины изделия.

Описанные выше комбинированные многослойные покрытия не являются окончательным решением вопроса повышения износостойкости твердых сплавов.

Известны работы по использованию в качестве покрытий оксида алюминия. Так, шведская фирма Sandvik Coromant начала выпускать пластины с двухслойным покрытием из оксида алюминия на слое карбида титана [1].

В Институте сверхтвердых материалов НАН Украины [1] разработан способ получения сплавов с переменным содержанием кобальта по толщине пластин для горнобурового инструмента методом пропитки спеченного твердого сплава. Благодаря этому представляется возможным по толщине образца 8 см изменять состав сплавов от BK20 до BK2, вследствие чего рабочая часть пластин имеет износостойкость, равноценную сплаву BK2, а основа способна выдерживать значительные напряжения изгиба.

Разработанные в Киевском политехническом институте опытные сверла диам. более 15 мм из твердых сплавов с сердцевиной из высококобальтового сплава

ВК15, а периферийные участки из малокобальтовых сплавов ВК6 или ВК8, показали увеличение производительности при сверлении на 50 – 70 %. В этом случае более прочная сердцевина выдерживает ударные нагрузки, а более твердая режущая кромка обладает повышенной износостойкостью [1].

Аналогичные работы проводили в ФГУП ВНИИТС [20], они основывались на теоретических возможностях получения градиентной прочности твердого сплава от вязкой и высокопрочной сердцевины до износостойкой поверхности. Известен способ получения твердого сплава с переменным содержанием связки, когда при прессовании заготовки пластины изменяется состав от поверхности к сердцевине: ВК3 – ВК6 – ВК10 – ВК15, однако недостатком такого способа является проблематичность дозирования засыпки несколькими питателями матрицы пресс-автомата при толщине пластины 4,75 мм, что на практике не позволяет получить пластину с оптимальным сочетанием износостойкости, твердости и вязкости. В работах [21, 22] показана возможность формирования твердосплавной пластины с градиентной структурой, полученной способом электроэрозионного упрочнения легированием и состоящей из более износостойкого слоя из сплава ВК6-ОМ и прочной, но недостаточно износостойкой основы из сплава ВК10КС. При электроэрозионном упрочнении легированием при искровом разряде происходит эрозия электрода из твердого сплава ВК6-ОМ и перенос продуктов эрозии на твердый сплав ВК10КС. Результатом такой обработки является повышение поверхностной твердости до 22 000 МПа и снижение коэффициента трения ( $\mu$ ) сплава ВК10КС с покрытием из ВК6-ОМ до значений 0,23 по сравнению с коэффициентом трения сплава в исходном спеченном состоянии 0,41.

В настоящее время у нас в стране и за рубежом стали применять всевозможный режущий инструмент с алмазным покрытием [23, 24]. Так, ученые США [24] предлагают использовать режущий инструмент, состоящий из алмазной прессовки, спеченной под воздействием сверхвысокого давления и высоких температур, и из твердосплавной подложки WC + Co, непосредственно связанной со спеченной алмазной прессовкой посредством твердой пайки, которую проводят с использованием припоя на основе серебра (30 – 70 % Ag + Cu, Zn, Ni) при температуре 700 – 800 °С. Отношение толщины твердосплавной подложки к толщине слоя спеченной алмазной прессовки должно находиться в пределах 0,8 – 3,0. Толщина алмазного слоя должна составлять 0,05 – 0,50 мм (предпочтительно 0,12 – 0,36 мм), а толщина твердосплавной подложки 0,1 – 0,9 мм. Размер зерна алмаза в прессовке должен находиться в пределах 1 – 10 мкм.

В последнее время достаточно остро стоит вопрос обработки абразивных твердых материалов (для сверления плат, точения без охлаждения титановых, магниевых и алюминиевых сплавов). В этих условиях

инструментальный материал должен обладать повышенными износостойкостью, прочностью и жаропрочностью. Этим свойствам в наибольшей степени отвечают наноразмерные твердые сплавы WC–Co [25 – 34]. Примеров применения сплавов с наноструктурой при точении, сверлении, фрезеровании еще немного, но они показывают перспективность их использования в более жестких условиях. Отмечается [25], что при сверлении электронных плат инструмент из ультрадисперсных твердых сплавов в два – три раза превосходит по стойкости изготовленный из стандартных сплавов.

Создание карбидовольфрамовых твердых сплавов и покрытий с наноструктурой характеризуются тем, что размер основных структурных составляющих находится в интервале от 1 – 2 до 100 нм [26 – 34]. Наноструктурные сплавы и покрытия на них отличаются высокими твердостью, прочностью, высокими значениями других физико-механических и физико-химических свойств, поэтому производство порошка карбида вольфрама с минимальным размером частиц – необходимое условие для создания особомелкозернистых сплавов.

Помимо использования карбидовольфрамовых нанокompозитных твердых сплавов в настоящее время у нас в стране и за рубежом вызывает практический интерес применение на них нанокompозитных покрытий [35].

Общеизвестно значение традиционных сверхтвердых материалов на основе алмаза и нитрида бора, находящихся широкое применение в инструментальной и горнодобывающей отраслях. В работе [26] показано влияние толщины слоев в многослойном наноструктурном покрытии TiN/NbN, TiN/ZrN и TiN/CrN на микротвердость при общей толщине всех пленок 2 мкм (рис. 1). Во всех случаях выявлено значительное увеличение микротвердости с увеличением их количества и, соответственно, с ростом числа поверхностей раздела,

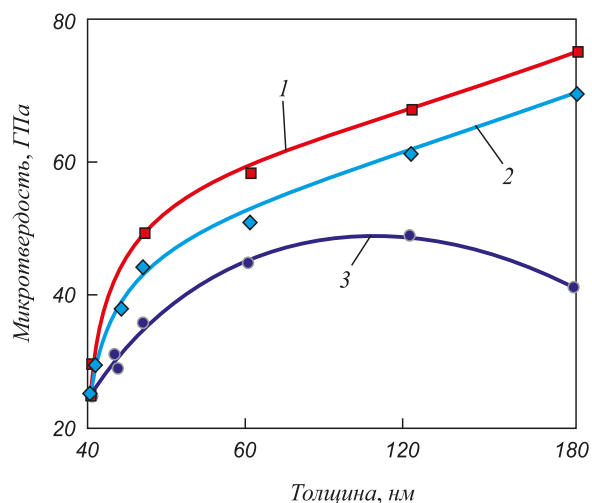


Рис. 1. Влияние толщины слоев в многослойных пленках TiN/NbN (1), TiN/ZrN (2) и TiN – CrN (3) на микротвердость

Fig. 1. Influence of the alloys thickness of TiN/NbN (1), TiN/ZrN (2) and TiN – CrN (3) multilayer coatings on microhardness

# Номенклатура и некоторые свойства покрытий толщиной 2 – 3 мкм

## List and some properties of the coatings (2 – 3 μm thickness)

№	Состав	$H_V$ , ГПа	Термическая стабильность, °C	$R_a$ , мкм	$\mu$
1	TiN	25	~550	0,08 – 0,12	0,55
2	(Ti, Al)N	33	>900	0,10 – 0,13	0,50
3	(Ti, Al)N – SiN	33	~850	0,13 – 0,13	0,60
4	(Al, Ti)N – SiN	43	>1000	0,10 – 0,15	–
5	(Ti, Al)N – SiN	39	~900	0,10 – 0,15	–
6	(Ti, Al)N – SiN	40	~900	0,05 – 0,10	–
7	(Ti, Al)N – SiN	45	~1200	–	0,45
8	(Al, Cr)N – SiN	42	~1100	–	0,35

являющихся стопорами на пути распространения дислокаций и трещин.

В таблице приведены некоторые свойства традиционных (1 – 3) и наноструктурных (4 – 8) покрытий толщиной 2 – 3 мкм. В наноструктурных покрытиях реализована идея создания сверхтвердого и термостойчивого нанокомпозита, в котором нитридные наночастицы (TiN, (Ti, Al)N и др.) расположены в аморфной нитридо-кремниевой матрице (рис. 2).

В тонких гетерофазных покрытиях возможны наноструктурные составляющие, существенно повышающие прочностные свойства покрытия в целом. Прежде всего, как предполагается в работах [36, 37], сверхтвердость в нанокомпозитах связана с высокими внутренними напряжениями. В таких покрытиях обнаружены высокие внутренние напряжения сжатия, превышающие 10 ГПа [36, 38 – 41]. Однако при релаксации до обычных значений напряжения сжатия ( $\sigma = 0,5 \div 1,0$  ГПа) сверхтвердость покрытий сохраняется.

В покрытии TiN–Cu микроструктура прилегающего к подложке тонкого слоя покрытия (толщина менее 150 нм) неоднородна. Характерной особенностью такого покрытия является нанокристаллическое состояние

с близким по форме к равновесному зерном размером  $d$  менее 20 – 25 нм (рис. 3).

В покрытиях системы Ti–Si–B–N обнаруживается двухуровневая структура с размером зерен нитрида титана 0,1 – 0,2 мкм и их фрагментацией на области размером 15 – 20 нм (рис. 4).

Примеры кривых нагрузка – разгрузка при наноиндентировании приведены на рис. 5.

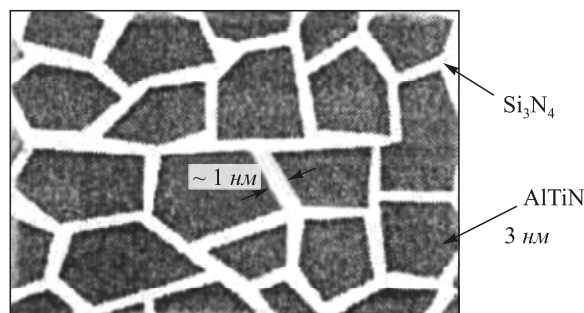


Рис. 2. Схематичное изображение нанокомпозитной пленки (Al, Ti)N – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Fig. 2. Schematic picture of (Al, Ti)N – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite coating

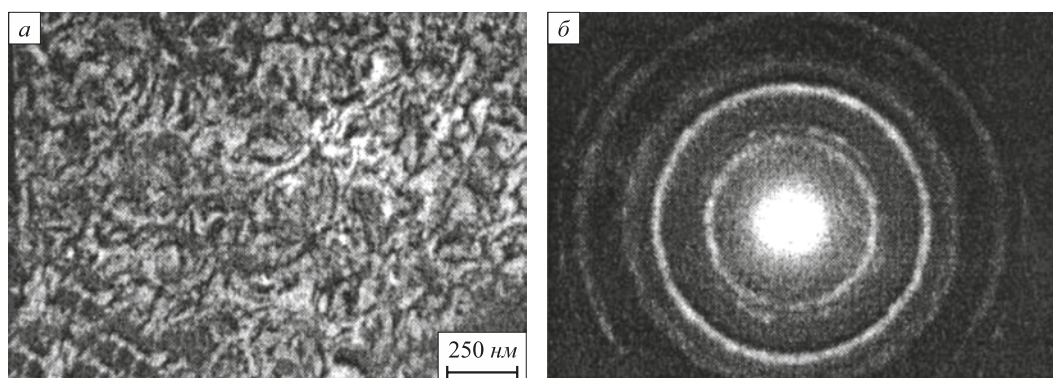


Рис. 3. Светлопольное изображение (а) и дифракционная картина (б) структуры нанокомпозитного покрытия TiN – Cu на расстоянии 2 – 3 мкм от поверхности сопряжения с подложкой

Fig. 3. Bright-field picture (a) and picture of diffraction (b) of structure of nanocomposite TiN – Cu coating at 2 – 3 μm depth from the surface of coupling with the initial material

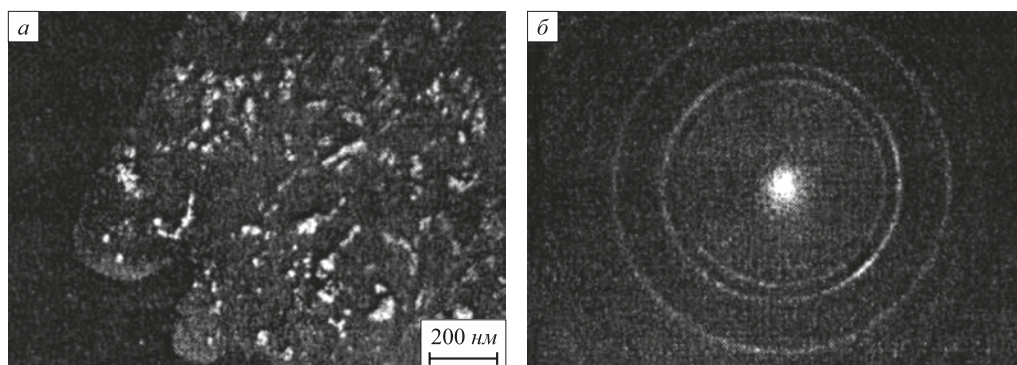


Рис. 4. Темнопольное изображение (а) и дифракционная картина (б) структуры покрытия Ti–Si–B–N, осажденного при температуре 450 °C

Fig. 4. Dark-field picture (a) and the map of diffraction (b) of the structure of Ti–Si–B–N coating which was settled down at temperature 450 °C

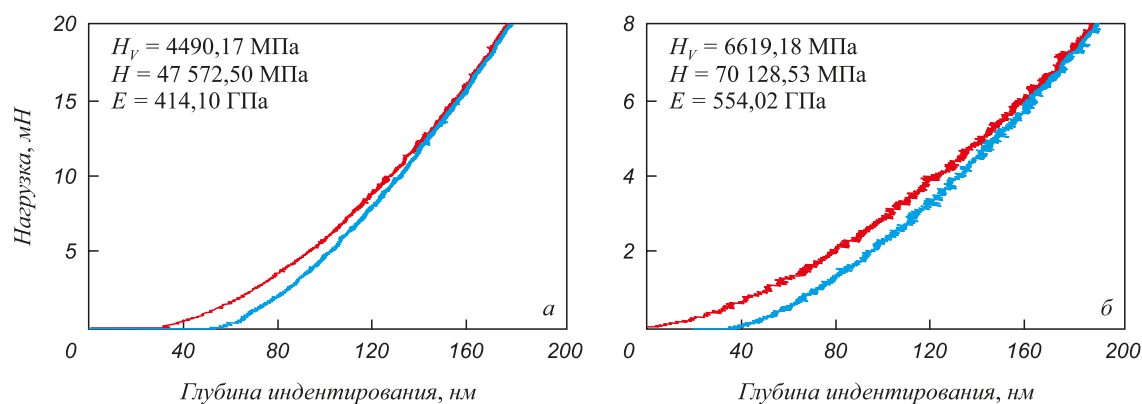


Рис. 5. Кривые нагрузки – разгрузки наноиндентирования покрытия Ti–Si–B–N при максимальной нагрузке на индентор 20 мН (а) и 8 мН (б)

Fig. 5. Curves of loading-unloading of nanoindentation of Ti–Si–B–N coating at maximum loading on the indenter of 20 mN (a) and 8 mN (b)

Создание сверхтвердых нанокомпозитных покрытий, выяснение закономерностей формирования структурно-фазовых состояний и природы их уникальных прочностных свойств является одним из важных направлений развития нанотехнологий и получения новых материалов. Прежде всего, это связано с новыми возможностями целенаправленного формирования их физических свойств (тепло- и электропроводности, коэффициента трения, сопротивления коррозии и т.д.), изменением фазового состава; изменением структуры (формирование нанокристаллических состояний с размером зерен до 3 нм) достигаются уникальные прочностные свойства, высокие вязкость разрушения, адгезия и т.д. Все это определяет широкие перспективы технического использования сверхтвердых нанокомпозитных покрытий.

Большой резерв повышения долговечности твердосплавных изделий заключается в применении поверхностных методов упрочнения с использованием различных источников внешних высокоэнергетических воздействий. Такие методы в настоящее время находят широкое применение при изготовлении различного инструмента для обеспечения повышения эксплуатационной стойкости в несколько раз [42 – 64].

Одним из эффективных способов повышения стойкости твердосплавного инструмента является лазерная обработка. В этом случае изменения претерпевают как карбидная, так и кобальтовая фаза сплавов. Исследования структурных превращений в зоне лазерного воздействия низкокобальтовых твердых сплавов ВК6, ВК8 выявили определяющую роль тонкой структуры карбидной фазы в повышении стойкости к износу [43, 46]. Помимо низкокобальтовых твердых сплавов исследовали тонкую кристаллическую структуру карбидной фазы сплава ВК20 в зоне облучения после обработки при плотности энергии  $J = 0,8 \div 2,0$  Дж/мм<sup>2</sup>, длительности импульса  $\tau = 8 \div 11$  мс и длине волны излучения  $\lambda = 1,06$  мкм [43, 44]. Использовали режимы однократного ( $N = 1$ ) и многократного ( $N = 10$ ) облучения. В исследованном диапазоне плотностей энергии по данным рентгеноструктурного анализа фазы  $W_2C$  и  $WC_{\text{куб}}$  устойчиво наблюдаются в зоне облучения при  $J = 2,0$  Дж/мм<sup>2</sup> ( $N = 1$ ) и  $J > 1,6$  Дж/мм<sup>2</sup> ( $N = 10$ ) в сплаве ВК6, а в сплаве ВК20 изменение фазового состава зафиксировано только при многократном облучении при  $J > 1,6$  Дж/мм<sup>2</sup>. Лазерная обработка приводит к наклепу зерен  $\alpha$ -WC. В этом случае максимальная степень дефектности кристаллической структуры карбид-

ной фазы низкокобальтовых сплавов наблюдается при  $J > 1,5$  Дж/мм<sup>2</sup>,  $N = 1, 10$  [43 – 45]. О наклепе в карбидных зернах при импульсном лазерном воздействии также свидетельствуют размеры блоков и величин микроискажений кристаллической решетки WC-фазы [46]. При облучении сплава BK20 в состоянии поставки качественно картина процессов, описывающая тонкую структуру WC-фазы по отношению к сплаву BK6, не меняется. Наблюдаемое в ряде случаев уменьшение плотности дислокаций на 10 – 20 % свидетельствует о наличии деформированных зерен  $\alpha$ -WC в зоне лазерного влияния. При этом степень искаженности решетки карбидной фазы достаточно высока и превышает исходную на 20 – 50 %. Последнее явление особенно проявляется при многократном облучении сплавов.

В сплаве BK20 число контактов между зернами карбида вольфрама WC, а также их площадь намного меньше, чем в сплаве BK6, и контактные усилия при деформации на межкристаллитных границах значительно превышают таковые в сплавах с меньшим содержанием кобальта, поэтому пластическая деформация в карбидах высококобальтовых сплавов протекает более интенсивно и ее первые признаки появляются при многократном ( $N = 10$ ) облучении при меньшей плотности энергии излучения [44]. Импульсная лазерная обработка поверхности твердого сплава BK8 приводит к повышению износостойкости [47].

В работах [48, 49] было изучено влияние микроволнового электромагнитного облучения на служебные свойства вставок из твердого сплава на основе карбида вольфрама. Твердосплавный режущий инструмент на основе карбида вольфрама WC подвергали микроволновому электромагнитному облучению с частотой 2,45 ГГц. Методами рентгенографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и измерения твердости изучали влияние микроволнового облучения на структурные изменения, состояние кобальтовой связи и прочность инструмента со вставками карбида вольфрама. Авторами установлено, что активация зерен, избирательный нагрев зерен карбида вольфрама и образование смешанной фазы  $W_2C$  – Co повышают служебные свойства вставок из твердого сплава на основе карбида вольфрама.

При исследовании влияния комплексной модификации, включающей в себя ионно-плазменное нанесение покрытий нитрида титана TiN и карбида титана TiC с последующим облучением мощным ионным пучком [50], было установлено существенное повышение износостойкости твердого сплава системы WC–TiC–Co.

В Омском государственном университете были исследованы структурно-фазовые изменения в приповерхностных слоях твердого сплава при модификации его мощными ионными пучками [51]. Была изучена эволюция структурно-фазового состояния приповерхностных слоев, инициированная послерадиационным отжигом. Представлены кинетические зависимости

изнашивания модифицированных твердых сплавов в условиях резания. Авторы работы [51] проводили исследование износостойкости инструментальных материалов, подвергнутых комплексной обработке, в условиях резания конструкционных сталей в широком диапазоне скоростей резания. На твердосплавные режущие пластины марки BK8 наносили покрытие из нитрида титана TiN методом конденсации с ионной бомбардировкой. Комплексная модификация по сравнению с ионно-плазменной и ионно-лучевой обработками обеспечивает снижение интенсивности изнашивания по задней поверхности режущего инструмента. Комплексное упрочнение приводит к повышению износостойкости твердых сплавов при обработке сталей на высоких скоростях резания в 1,5 – 2,0 раза. Наибольшее повышение износостойкости комплексной модификацией достигается после ионно-лучевой обработки с плотностью тока 150 А/см<sup>2</sup>.

Работы [52 – 54] посвящены изучению воздействия мощного ионного пучка на изменения структуры и свойств поверхностных слоев твердых сплавов. Установлено, что импульсное облучение приводит к изменениям фазового состава материала и тонкой кристаллической структуры поверхностного слоя, вызывает значительное улучшение его физико-механических свойств, позволяет получить на твердом сплаве покрытия с одновременно высокими и регулируемыми твердостью, прочностью, пластичностью, повышает износостойкость изготовленного из него инструмента. Так, например, в работе [53] авторами зафиксированы изменения свойств твердого сплава BK8 под влиянием облучения ионами  $Ag^+$  с энергией 40 кэВ и флюенсом  $1,5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> при температуре мишени в интервале 120 – 700 °С. Обнаружено, что облучение приводит к росту микротвердости на 30 – 40 %, причем наибольшее упрочнение наблюдается в интервале температур 400 – 600 °С. Глубина слоя упрочнения (как и изменения микроструктуры) достигает 30 – 35 мкм от облученной поверхности, что свидетельствует о наличии «эффекта дальнего действия». Основным параметром, определяющим характер формирующегося рельефа и фазовый состав поверхностных слоев, является плотность энергии ионного пучка.

Влияние электронного облучения на структурно-фазовые превращения твердых сплавов изучали в работах [55, 56]. При облучении уменьшаются микронапряжения, размер и объем первичных зерен карбида вольфрама. Предполагается, что в твердом сплаве протекают радиационно-стимулированные процессы «упорядочения – разупорядочения» карбидов вольфрама и перераспределение частиц карбида вольфрама в кобальте (сегрегации), которые раньше не учитывались. При исследовании изменения структуры и некоторых механических характеристик твердого сплава при электронном облучении с разной энергией и плотностью потока выявлено изменение параметров решетки кар-

бидов WC, (Ti, W)C и кобальтовой связи, состояния границ раздела между фазами и механических характеристик, а также релаксации межфазовых микронапряжений, возникающих из-за различия коэффициентов термического расширения кобальта, карбидного скелета и микронапряжений в самом скелете, образованном карбидами WC и (Ti, W)C.

Сотрудниками Томского политехнического университета предложена новая технология упрочнения твердосплавного и алмазосодержащего породоразрушающего инструмента и последующего облучения его малыми дозами гамма-квантов [57]. Криогенная обработка проводится путем погружения породоразрушающего инструмента в жидкий азот на 15 – 20 мин, после чего проводится его облучение гамма-квантами источника «Кобальт-60» на облучательной установке «Исследователь» при мощности дозы 20 Р/с. Экспозиционная доза составляет около  $10^6$  Р. Результаты свидетельствуют о том, что комплексная криогенно-радиационная обработка породоразрушающего инструмента приводит к увеличению его ресурса работы. В работах [58, 59] установлено упрочнение твердого сплава при его облучении гамма-квантами, вследствие чего увеличивается ресурс его работы из-за повышения износостойкости.

Сотрудниками Института физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) [60] предложен способ повышения износостойкости рабочих поверхностей инструментов, изготовленных из твердых сплавов, с помощью электронно-лучевой технологии. Этот способ заключается в создании в поверхностных слоях объемной концентрации твердых растворов замещения. Цель достигается тем, что после азотирования (азотирование поверхности проводится в диапазоне энергий 5 – 10 кэВ при давлении  $(2 \div 7) \cdot 10^{-2}$  Па в течение 5 – 7 мин) проводят облучение дозой  $5 \cdot 10^{16} - 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>, причем сначала проводят облучение ионами циркония, затем ионами молибдена и снова ионами циркония. Использование для имплантации ионов  $Zr^{+}$ ,  $Mo^{+}$  обусловлено возможностью создания твердых растворов замещения и значительной карбидо- и нитридообразующей способностью этих металлов. Поэтому помимо образования твердых растворов возможно образование соответствующих соединений. Внедренные в матрицу ионы циркония являются своеобразными центрами образования твердых растворов, при этом происходит сильное разупорядочение структуры поверхностного слоя. Последующая имплантация ионами  $Mo^{+}$  стабилизирует разупорядоченное состояние, а также позволяет сместить атомы циркония из узлов решетки. В следующей операции облучения ионами  $Zr^{+}$  происходит «вколачивание» атомов молибдена в более глубокие слои. Это обеспечивает перемешивание и обмен внедренными атомами циркония и молибдена, в результате чего их концентрации выравниваются. При обработке режущего инструмента таким предлагаемым способом переходного слоя не образуется. Этот способ позво-

ляет повысить стойкость твердосплавного режущего инструмента до пяти раз по сравнению с твердостью твердосплавного инструмента в исходном состоянии (без такой обработки).

Стремление интенсифицировать процесс получения упрочненных слоев-покрытий, повысить их чистоту и адгезию к подложкам привело к применению импульсных плазменных ускорителей. При импульсно-плазменном нанесении покрытий используют более плотные потоки плазмы, чем при ионно-плазменном распылении, при этом можно на несколько порядков увеличить скорость осаждения частиц, а, следовательно, и производительность процесса.

Одним из способов импульсного плазменного воздействия является электровзрывное легирование (ЭВЛ). Работа плазменного ускорителя для такой обработки основана на накоплении энергии батареей импульсных конденсаторов до 10 кДж и ее последующем разряде в течение 100 мкс через проводник, испытывающий при этом взрывное разрушение. Способ ЭВЛ карбидовольфрамового твердого сплава включает нагрев поверхности и насыщение ее продуктами взрыва с последующей самозакалкой путем отвода тепла в глубь материала и окружающую среду. Инструментом теплового воздействия на поверхность и источником легирующих элементов при ЭВЛ является импульсная многофазная плазменная струя, которая формируется из материала взрываемого проводника, закрепленного на коаксиально-торцевых электродах плазменного ускорителя. Область взрыва локализована конической разрядной камерой, переходящей в цилиндрическое сопло, через которое продукты взрыва истекают в вакуумную технологическую камеру установки с остаточным давлением 100 Па. В процессе формирования струи конденсированные компоненты продуктов взрыва отстают от плазменного компонента, в результате формируется структура струи с быстрым высокоэнергетическим плазменным фронтом, постепенно переходящим в относительно медленный гетерогенный тыл. В качестве взрываемых проводников при ЭВЛ твердого сплава ВК10КС применяли углерод (в виде углеграфитовых волокон), алюминий, титан (в виде фольг) [61, 62]. Возможности упрочнения поверхности твердых сплавов группы ВК электровзрывом проводников могут быть увеличены в результате совместного взрыва проводников с порошками тугоплавких соединений (карбидов, силицидов, боридов и т.д.), которые переносятся плазменной струей на облучаемую поверхность [63, 64]. Установлено, что упрочнение поверхности твердого сплава ВК10КС до 28 000 МПа связано с измельчением структурных составляющих в поверхностных слоях и формированием новых высокотвердых фаз, состоящих из элементов основного материала и взрываемых проводников.

**Выводы.** Применение разработанных к настоящему времени разнообразных технологий нанесения

покрытий на твердые сплавы и модифицирования поверхности, кардинально изменяющего ее свойства, эффективно решает задачу повышения срока службы металлопродукции из этих сплавов во многих областях использования.

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСиС, 2004. – 464 с.
- Хижняк В.Г., Долгих В.Ю., Король В.И. Строение и некоторые свойства диффузионных покрытий титана, ванадия, хрома и бора на твердых сплавах // Научные вести национ. техн. ун-та Украины «Киевский политехнический институт». 2002. № 1. С. 74 – 79.
- Shourong L., Jianmin H., Liangning C., Juntong S. Dynamic roentgenophased analysis of hard-facing alloy, WC – Co boronizing with rare-earth metals // Zhongguo xitu xuebao. J. Chin. Rare Earth Soc. 2002. Vol. 20. No. 1. P. 26 – 29.
- Shourong L., Jianmin H., Liangning C., Juntong S. Mechanism of hard-facing alloy's WC-Co boronizing with rare-earth metals // Xiyou jinshu cailiao ya gongcheng. Rare Metal. Mater. and Eng. 2003. Vol. 32. No. 4. P. 305 – 308.
- Shourong L., Jianmin H., Liangning C., Juntong S. Phase analysis of cemented carbide WC-Co boronized with yttrium // J. Chin. Rare Earths Soc. 2002. Vol. 40. No. 4. P. 287 – 290.
- Верещака А.С., Верещака А.А. Повышение эффективности инструмента путем управления составом, структурой и свойствами покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005. № 9. С. 9 – 18.
- Табаков В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. – М.: Машиностроение, 2008. – 311 с.
- Верещака А.С. Некоторые методологические принципы создания функциональных покрытий для режущих инструментов. – В кн.: «Современные технологии в машиностроении». – Харьков: изд. Харьковского политехнического института, 2007. С. 210 – 231.
- Oskolkova T.N. Wear resistant coating on hard alloy // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol. 788. P. 281 – 285.
- Осколкова Т.Н. Карбидовольфрамовый твердый сплав с износостойким покрытием // Известия Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15. № 4 (2). С. 473 – 475.
- Пантелеев И.Б., Владимиров М.Д., Шаврова О.И., Орданьян С.С. Твердые сплавы на основе карбида вольфрама и сложного карбонитрида титана (вольфрама) // Цветные металлы. 2004. № 8. С. 100 – 105.
- Чеховой А.Н., Прокопова Т.И., Бычков В.М. Квазиаморфный металлокерамический инструмент нового поколения // Конструкции из композиционных материалов. 1999. № 3. С. 13 – 19.
- Андрюшин С.Г., Касаткин А.В., Кучумова В.М. Механические характеристики адгезионных соединений буферных тонкопленочных покрытий с твердосплавными подложками // Материаловедение. 2003. № 6. С. 43 – 51.
- Круглов А.И., Сенчило И.А., Фомичев А.М. Разработка структуры и состава модифицированного слоя рабочих поверхностей металлокерамических твердосплавных режущих инструментов // Инструмент и технологии. 2004. № 17-18. С. 100 – 103.
- Пат. 2010888 РФ. Режущая пластина на основе спеченного твердого сплава с покрытием / Кристофер Четфилд, Ян Линдстрем, Мате Съестранд, Марианна Коллинз; заявл. 15.06.1990; опубл. 15.04.1994.
- Patent 1531187 EPV. Coated cutting tool insert for machining of cast irons / Larsson Andreas, Zackrisson Jenni; SECO TOOLS AB S – 73782 Fagersta; заявл. 15.03.2004; опубл. 18.05.2005.
- Пат. 2211879 РФ. Способ получения твердосплавного инструмента / В.С. Фадеев, Ю.Н. Чигрин, Б.Я. Мокрицкий, А.В. Конаков; заявл. 29.12.2000; опубл. 10.09.2003. Бюл. № 25.
- Patent 6756111 USA. Coated carbide material / Okada Yoshin, Moriguchi Hideki, Ikegaya Akihiko; Sumitomo Electric Ind. Ltd. Заявл. 15.06.2000; опубл. 29.06.2004.
- Patent 10342364 Germany. Hard metal or cermet body and method for producing the same / Lengauer Walter, Ucakar Vera, Dreyer Klaus, Kassel Dieter, Daub Hans; Заявл. 12.09.2003; опубл. 14.04.2005.
- Пат. 2302925 РФ. Способ изготовления сменных многогранных пластин / В.Н. Аникин, Н.Н. Золотарева, Н.И. Казанцев, А.А. Тамбовцева, А.Д. Пельц, А.В. Ермолаев, В.С. Фадеев, И.В. Блинков; заявл. 01.12.2005; опубл. 20.07.2007. Бюл. № 20.
- Пат. 2401720 РФ. Способ получения изделия из многослойного твердого сплава на основе карбида вольфрама / Т.Н. Осколкова. Заявл. 24.02.2009; опубл. 20.10.2010. Бюл. № 29.
- Oskolkova T.N. A new technology for producing carbide alloys with gradient structure // Applied Mechanics and Materials IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 91. P. 012019.
- Пат. 2167262 РФ. Наплавка твердым сплавом с покрытыми алмазными частями (варианты), присадочный пруток для наплавки твердым сплавом, способ наплавки твердым сплавом (варианты), коническое шарошечное долото для вращательного бурения (варианты), коническая шарошка / Ленгфорд Джеймс В. Мл., Дельвиче Роберт; заявл. 29.07. 1996; опубл. 20.05.2001. Бюл. № 14.
- Patent 6358624 USA. Polycrystalline diamond tool / Yo-shida Katsuhito, Shiraishi Junichi, Nakai Tetsuo; заявл. 18.05.1999; опубл. 19.03. 2002.
- Фальковский В.А., Клячко Л.И., Смирнов В.А. Нанокристаллические и ультрадисперсные порошки вольфрама, карбида вольфрама и вольфрамокобальтовые твердые сплавы на их основе. – М.: ФГУПС ВНИИТС, 2004.
- Андреевский Р.А. Сверхтвердые наноструктурные материалы на основе тугоплавких соединений // Журнал функциональных материалов. 2007. Т. 1. № 4. С. 129 – 133.
- Панов В.С. Нанотехнологии в производстве твердых сплавов (обзор) // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2007. № 2. С. 63 – 68.
- Bock A., Zeiler B. Production and characterization of ultrafine WC powders // Int. J. Refrac. Met. Hard Mater. 2002. Vol. 20. P. 23 – 30.
- Блинков И.В., Манухин А.В. Нанодисперсные и гранулированные материалы, полученные в импульсной плазме. – М.: МИСиС, 2004. – 367 с.
- Амосов А.П., Боровинская И.П., Мерзанов А.Г., Сычев А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез как новейший технологический процесс получения нанопорошков // Конструкции из композиционных материалов. 2006. № 4. С. 17 – 19.
- Klyachko L.I. Fine and ultra fine hardmetals at Plansee // Metal. Powder Report. 2001. Vol. 56. No. 11. P. 24.
- Liu Y., Vid Q., Li Y. Synthesis and tribological of electroless Ni-P-WC nanocomposite coatings // Surface and Coatings Technology. 2007. Vol. 201. No. 16-17. P. 7246 – 7251.
- Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов // Химия высоких энергий. 2006. № 2. С. 120 – 125.
- Ban Z.-G., Shaw L.L. Synthesis and processing of nanostructured WC-Co materials // J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37. No. 16. С. 3397 – 3403.
- Коротаев А.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Савостиков В.М., Тюменцев А.Н. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. № 3. С. 103 – 116.
- Vepek S., Vepek-Hejman M.G.J., Kavrankova P., Prohazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposite // Thin Solid Films. 2005. Vol. 476. P. 1 – 29.

37. Musil J., Hruby H., Zeeman P. Hard and superhard nanocomposite Al–Co–N films prepared by magnetron sputtering // *Surf. and Coats*. 1999. Vol. 155. P. 32 – 37.
38. Holubar P., Jilek M., Sima M. Nanocomposite nc-TiAlSiN and nc-TiN–BN coatings: their applications on substrates made of cemented carbide and results of cutting tests // *Surf. and Coatings Technol.* 1999. Vol. 120–121. P. 184 – 188.
39. Vaz F., Rebouta L., Goudea Ph. Residual stress in sputtered  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  films // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 402. P. 195 – 202.
40. Jedrzejowski P., Klemberg-Sapieha J.E., Martinu L. Relationship between the mechanical properties and the microstructure of nanocomposite, TiN/SiN<sub>3</sub> coatings prepared by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 426. P. 150 – 159.
41. Mayrhofer P.H., Kunc F., Musil J., Mitterer C. A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 415. P. 151 – 159.
42. Пинахин И.А., Копченков В.Г. Повышение работоспособности металлорежущего инструмента из твердых сплавов методом импульсной лазерной обработки // *Вестник Сев.- Кавк. ГТУ*. 2010. № 4. С. 90.
43. Григорьянц А.Г., Яреско С.И. Исследование напряженного состояния карбидной фазы твердого сплава ВК6 при импульсной лазерной обработке // *Сверхтвердые материалы*. 1991. № 1. С. 49 – 56.
44. Яреско С.И., Кобелева Т.К. Изменение тонкой структуры карбидной фазы твердых сплавов системы WC–Co при лазерной обработке // *Сверхтвердые материалы*. 1996. № 1. С. 52 – 57.
45. Исхакова Г.А., Синдеев В.И. Исследование высокоскоростной деформации карбида вольфрама // *Сверхтвердые материалы*. 1983. № 5. С. 49 – 54.
46. Гуреев Д.М., Лалетин А.П., Чулкин В.Н., Яреско С.И. О состоянии тонкой структуры карбидов в твердом сплаве ВК8 в зоне импульсной лазерной обработки // *Физика и химия обработки материалов*. 1987. № 6. С. 36 – 40.
47. Нестеренко В.П., Арефьев К.П., Кондратюк А.А., Меркулов В.И., Сурков А.С. Электрическая прочность полиоксидных структур, сформированных на поверхности композиционных материалов при нагревании после предварительной лазерной обработки // *Физика и химия обработки материалов*. 2002. № 5. С. 9 – 13.
48. Ramkumar J., Aravindan S., Malhotra S.K., Krishnamurthy R. Enhancing the metallurgical properties of WC insert (K-20) cutting tool through microwave treatment // *Mater. Lett.* 2002. Vol. 53. No. 3. P. 200 – 204.
49. Иванов А.Н., Коршунов А.Б., Яковцова М.М. Влияние скоростной термообработки на тонкую структуру карбида вольфрама в твердом сплаве ВК8. – В кн.: Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий. Сб. науч. тр. 6 межгосуд. семинара. – Обнинск, 2001. С. 21.
50. Полежаенко К.Н., Поворознюк С.Н., Бобой А.О., Иванов Ю.Ф. Изменение трибологических свойств металлокерамических твердых сплавов ионно-плазменной и ионно-лучевой обработкой // *Физика и химия обработки материалов*. 2002. № 2. С. 5 – 8.
51. Бобой А.О., Полежаенко К.Н., Поворознюк С.Н. и др. Комплексная модификация твердосплавных режущих инструментов с использованием ионных пучков высокой удельной мощности. – В кн.: Материалы и технологии 21-го века. Сб. науч. тр. Ч. 1. – Пенза: Изд-во Приволж. Дом знаний, 2001. С. 87 – 89.
52. Ремнев Г.Е., Семухин Б.С., Струц В.К. и др. Исследование структуры твердого сплава на основе карбидов вольфрама и титана, подвергнутого мощному импульсному ионному облучению // *Физика и химия обработки материалов*. 1998. № 5. С. 19 – 22.
53. Иванов А.Н., Хмелевская В.С., Антошина И.А., Коршунов А.Б. Структурные изменения в твердом сплаве ВК8 при ионном облучении // *Перспективные материалы*. 2003. № 1. С. 89 – 92.
54. Тарбоков В.А., Ремнев Г.Е., Кузнецов П.В. Модифицирование твердосплавных пластин на основе карбида вольфрама мощным импульсным ионным пучком // *Физика и химия обработки материалов*. 2004. № 3. С. 11 – 17.
55. Петренко П.В., Грицкевич А.Л., Кулиш Н.П., Мельникова Н.А., Рожковский А.Н. Влияние радиационных дефектов на структурно-фазовые превращения в твердых сплавах WC–Co. – В кн.: Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий: Сб. науч. тр. 6 Межгосуд. семинара. – Обнинск, 2001. С. 85.
56. Петренко П.В., Грабовский Ю.Е., Грицкевич А.Л., Кулиш Н.П. Структурно-фазовые превращения в твердых сплавах WC–Co при облучении низкотоковым электронным пучком // *Физика и химия обработки материалов*. 2003. № 3. С. 29 – 39.
57. Пат. 2092282 РФ. Способ упрочнения твердосплавного инструмента / А.П. Мамонтов, И.П. Чернов, С.Я. Рябчиков; заявл. 12.03.1996; опубл. 10.10.1997.
58. Пат. 93057445 РФ. Способ обработки пластин из твердых сплавов / А.Б. Коршунов, Б.В. Шамаев, А.М. Шорин, С.А. Шестериков, Д.В. Пикун, В.В. Щуркова, С.Л. Данилов; заявл. 28.12.1993; опубл. 20.09.1996. 27.03.1997.
59. Тимошников Ю.А., Клопотов А.А., Иванов Ю.Ф. Изменение структурно-фазового состояния сплава ВК8 под воздействием потока гамма-квантов // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2001. № 4. С. 40 – 43.
60. Пат. 1707997 РФ. Способ ионно-лучевой обработки режущего инструмента из твердых сплавов / Л.Н. Пучкарева, К.П. Полежаенко, М.Ф. Полетика; заявл. 08.01.1990; опубл. 20.01.1997.
61. Oskolkova T.N., Budovskikh E.A., Goryushkin V.F. Features of structure formation of the surface layer in the course of electroexplosive alloying tungsten carbide hard alloy // *Non-Ferrous Metals*. 2014. Vol. 55. No. 2. P. 196 – 200.
62. Oskolkova T.N., Budovskikh E.A. Pulse plasma treatment of the surface of alloy VK10KS // *Metal Science and Heat Treatment*. 2012. Vol. 53. No. 11. P. 608 – 610.
63. Oskolkova T.N., Budovskikh E.A. Electric explosion alloying of the surface of hard alloy VK10KS with titanium and silicon carbide // *Metal Science and Heat Treatment*. 2013. Vol. 55. No. 1–2. P. 96 – 99.
64. Осколкова Т.Н., Будовских Е.А. Изменение структуры поверхности сплава ВК10КС после электровзрывной обработки с бором // *Технология металлов*. 2012. № 3. С. 13 – 18.

Поступила 24 августа 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 12, pp. 980–991.

## CURRENT STATE OF THE SCIENTIFIC PROBLEM OF WC–Co HARD ALLOYS SURFACE HARDENING (REVIEW)

*T.N. Oskolkova, A.M. Glezer*

<sup>1</sup> Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

<sup>2</sup> I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy, Moscow, Russia

**Abstract.** The article presents the review of Russian and foreign researches on surface hardening of WC–Co hard alloys aiming at increasing their wear-resistance. There is a great reserve of increasing wear-resistance and operational durability of hard-alloy products in application of surface methods of hardening using different coatings and coating with

basic structural components of up to 100 nanometers. The most widely spread coatings on WC–Co hard alloys are coatings made from TiC, TiN providing high energy lattice ties, high flowing temperature and hardness. Use of TiC, TiN as surface layers on hard-alloy tools results in reduction of friction coefficient in pair with steel in 1.5 – 2.0 times, but use of TiN + ZrN ionic-plasma coatings reduces friction coefficient in 5.9 times in comparison with the initial condition. Today multilayer coatings are very popular. The most widely spread are coatings of TiN + TiC and  $Al_2O_3$  + TiC. Their surface wear is directly proportional to the coating thickness. Combined multilayer coatings described above are not the final solution to the problem of increasing wear resistance of hard alloys. The research projects are carried out in our country that are based on theoretical possibilities for obtaining strength of the hard alloy gradually from viscous and high-strength core to wear-resistant surface. The FSUE VNIITS has developed a method for obtaining alloys with variable content of cobalt along the plate thickness. Due to this, it is possible to vary composition of alloys along the thickness of sample, from VK20 to VK2, as a result working part of plate has wear resistance equal to VK2 alloy, and the base endures significant bending stresses. Recently different cutting tools with diamond coatings on hard alloys have been used in Russia and all over the world. To increase the service life of hard-alloy plates of VK group, methods of hardening using concentrated energy flows are used. Among them there are hard alloys' surfaces treatment by  $\gamma$ -quanta, ion beams, laser beams; electro-explosive alloying, electro-erosion hardening by alloying etc.

**Keywords:** hard-alloy tool, surface hardening, concentrated energy flows, coatings, wear resistance, WC-Co hard alloys, micro hardness.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2017-12-980-991

## REFERENCES

- Panov V.S., Chuvilin A.M., Fal'kovskii V.A. *Tekhnologiya i svoystva spechennykh tverdykh splavov i izdelii iz nikh* [Technology and properties of sintered hard alloys and products made of them]. Moscow: MISiS, 2004, 464 p. (In Russ.).
- Khizhnyak V.G., Dolgikh V.Yu., Korol' V.I. Structure and some properties of diffusion coatings of titanium, vanadium, chromium and boron on hard alloys. *Nauchnye vesti natsion. tekhn. un-ta Ukrainy "Kievskii politekhnicheskii institut"*. 2002, no. 1, pp. 74–79. (In Russ.).
- Shourong L., Jianmin H., Liangning C., Juntong S. Dynamic roentgenophased analysis of hard-facing alloy's WC – Co boronizing with rare-earth metals. *Zhongguo xitu xuebao. J. Chin. Rare Earth Soc.* 2002, vol. 20, no. 1, pp. 26–29.
- Shourong L., Jianmin H., Liangning C., Juntong S. Mechanism of hard-facing alloy's WC-Co boronizing with rare-earth metals. *Xiyou jinshu cailiao ya gongcheng. Rare Metal. Mater. and Eng.* 2003, vol. 32, no. 4, pp. 305–308.
- Shourong L., Jianmin H., Liangning C., Juntong S. Phase analysis of cemented carbide WC-Co boronized with yttrium. *J. Chin. Rare Earths Soc.* 2002, vol. 40, no. 4, pp. 287–290.
- Vereshchaka A.S., Vereshchaka A.A. Increasing effectiveness of the tool by controlling composition, structure and properties of coatings. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2005, no. 9, pp. 9–18. (In Russ.).
- Tabakov V.P. *Formirovanie iznosostoikikh ionno-plazmennyykh pokrytii rezhushchego instrumenta* [Formation of wear-resistant ion-plasma coatings for cutting tools]. Moscow: Mashinostroenie, 2008, 311 p. (In Russ.).
- Vereshchaka A.S. Some methodological principles of creating functional coatings for cutting tools. In: *Sovremennye tekhnologii v mashinostroenii* [Modern technologies in mechanical engineering]. Kharkiv: izd. Khar'kovskogo politekhnicheskogo instituta, 2007, pp. 210–231. (In Russ.).
- Oskolkova T.N. Wear resistant coating on hard alloy. *Applied Mechanics and Materials*. 2015, vol. 788, pp. 281–285.
- Oskolkova T.N. Tungsten carbide hard alloy with wear-resistant coating. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2013, vol. 15, no. 4 (2), pp. 473–475. (In Russ.).
- Pantelev I.B., Vladimirova M.D., Shavrova O.I., Ordan'yan S.S. Hard alloys on the base of tungsten carbide and complicated titanium (tungsten) carbonitride. *Tsvetnye metall*. 2004, no. 8, pp. 100 – 105. (In Russ.).
- Chekhovoi A.N., Prokopova T.I., Bychkov V.M. Quasiamorphous metal-ceramic tool of the new generation. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*. 1999, no. 3, pp. 13–19. (In Russ.).
- Andryushin S.G., Kasatkin A.V., Kuchumova V.M. Mechanical features of adhesive compounds of buffer thin-film coatings with carbide supporting plate. *Materialovedenie*. 2003, no. 6, pp. 43–51. (In Russ.).
- Kruglov A.I., Senchilo I.A., Fomichev A.M. Development of structure and composition of modified layer of working surfaces of metal-ceramic carbide cutting tools. *Instrument i tekhnologii*. 2004, no. 17-18, pp. 100–103. (In Russ.).
- Kristofer Chetfield, Yan Lindstrom, Mate S'estrland, Mariana Kollinz. *Rezhushchaya plastina na osnove spechennogo tverdogo splava s pokrytiem* [Cutting plate based on sintered hard carbide alloy with coating]. Patent no. 2010888 RF. 1994. (In Russ.).
- Larsson Andreas, Zackrisson Jenni. *Insertion of a coated cutting tool for machine treatment of cast iron*. Patent no. 1531187 EPV. 2005.
- Fadeev V.S., Chigrin Yu.N., Mokritskii B.Ya., Konakov A.V. *Sposob polucheniya tverdospлавного instrumenta* [Method of hard alloy tools production]. Patent no. 2211879 RF. *Byulleten' izobretenii*. 2003, no. 25. (In Russ.).
- Okada Yoshin, Moriguchi Hideki, Ikegaya Akihiko. *Coated carbide material*. Patent 6756111 USA. 2004.
- Lengauer Walter, Ucakar Vera, Dreyer Klaus, Kassel Dieter, Daub Hans. *Product of hard alloy or cermets and process of its manufacturing*. Patent no. 10342364 Germany. 2005.
- Anikin V.N., Zolotareva N.N., Kazantsev N.I., Tambovtseva A.A., Pel'ts A.D., Ermolaev A.V., Fadeev V.S., Blinkov I.V. *Sposob izgotovleniya smennykh mnogogrannykh plastin* [Method of replaceable multiface plates manufacturing]. Patent no. 2302925 RF. *Byulleten' izobretenii*. 2007, no. 20. (In Russ.).
- Oskolkova T.N. *Sposob polucheniya izdeliya iz mnogoslainogo tverdogo splava na osnove karbida vol'frama* [Method of product manufacturing from multilayered hard alloy based on tungsten carbide]. Patent no. 2401720 RF. *Byulleten' izobretenii*. 2010, no. 29. (In Russ.).
- Oskolkova T.N. A new technology for producing carbide alloys with gradient structure. *Applied Mechanics and Materials IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2015, vol. 91, pp. 012019.
- Lengford Dzheims V. (Jr.), Del'viche Robert. *Naplavka tverdym splavom s pokrytymi almaznymi chastitsami (varianty), prisdachnyi prutok dlya naplavki tverdym splavom, sposob naplavki tverdym splavom (varianty), konicheskoe sharoshechnoe doloto dlya vrashchatel'nogo bureniya (varianty), konicheskaya sharoshka* [Surfacing with a hard alloy with coated diamond particles (variants), filler rod for hard alloy facing, a hard alloying method (variants), conical roller bit for rotary drilling (variants), conical cutter]. Patent no. 2167262 RF. *Byulleten' izobretenii* 2001, no. 14. (In Russ.).
- Yo-shida Katsuhito, Shiraishi Junichi, Nakai Tetsuo. *Polycrystalline diamond tool*. Patent no. 6358624 USA. 2000.
- Fal'kovskii V.A., Klyachko L.I., Smirnov V.A. *Nanokristallicheskie i ul'tradispersnye poroshki vol'frama, karbida vol'frama i volframokobal'tovye tverdye splavy na ikh osnove* [Nanocrystalline and ultradisperse powders of tungsten, tungsten carbide and tungsten-cobalt hard alloys based on them]. Moscow: FGUPS VNIITS, 2004. (In Russ.).
- Andrievskii R.A. Superhard nanostructured materials based on refractory compounds. *Zhurnal funktsional'nykh materialov*. 2007, vol. 1, no. 4, pp. 129–133. (In Russ.).
- Panov V.S. Nanotechnology in the production of hard alloys (Review). *Izv. vuz. Tsvetnaya metallurgiya*. 2007, no. 2, pp. 63–68. (In Russ.).
- Bock A., Zeiler B. Production and characterization of ultrafine WC powders. *Int. J. Refrac. Met. Hard Mater.* 2002, vol. 20, pp. 23–30.
- Blinkov I.V., Manukhin A.V. *Nanodispersnye i granulirovannyye materialy, poluchennyye v impul'snoi plazme* [Nanodispersed and granulated materials obtained in pulsed plasma]. Moscow: MISiS, 2004, 367 p. (In Russ.).

30. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Sychev A.E. Self-propagating high-temperature synthesis as the newest technological process for nanopowders production. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*. 2006, no. 4, pp. 17–19. (In Russ.).
31. Klyachko L.I. Fine and ultrafine hard metals at Plansee. *Metal Powder Report*. 2001, vol. 56, no. 11, pp. 24.
32. Liu Y., Vid Q., Li Y. Synthesis and tribological of electroless Ni-P-WC nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 201, no. 16–17, pp. 7246–7251.
33. Samokhin A.V., Alekseev N.V., Tsvetkov Yu.V. Plasma-assisted processes for manufacturing nanosized powder materials. *High Energy Chemistry*. 2006, vol. 40, no. 2, pp. 93–97.
34. Ban Z.-G., Shaw L.L. Synthesis and processing of nanostructured WC-Co materials. *J. Mater. Sci.* 2002, vol. 37, no. 16, pp. 3397–3403.
35. Korotaev A.D., Moshkov V.Yu., Ovchinnikov S.V., Pinzhin Yu.P., Savostikov V.M., Tyumentsev A.N. Nanostructured and nanocomposite superhard coatings. *Fizicheskaya mekhanika*. 2005, vol. 8, no. 3, pp. 103–116. (In Russ.).
36. Veprek S., Veprek-Hejman M.G.J., Kavrankova P., Prohazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposite. *Thin Solid Films*. 2005, vol. 476, pp. 1–29.
37. Musil J., Hruby H., Zeeman P. Hard and superhard nanocomposite Al-Co-N films prepared by magnetron sputtering. *Surf. and Coats*. 1999, vol. 155, pp. 32–37.
38. Holubar P., Jilek M., Sima M. Nanocomposite nc-TiAlSiN and nc-TiN-BN coatings: their applications on substrates made of cemented carbide and results of cutting tests. *Surf. and Coatings Technol.* 1999, vol. 120–121, pp. 184–188.
39. Vaz F., Rebouta L., Goudea Ph. Residual stress in sputtered  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  films. *Thin Solid Films*. 2002, vol. 402, pp. 195–202.
40. Jedrzejowski P., Kleinberg-Sapieha J.E., Martinu L. Relationship between the mechanical properties and the microstructure of nanocomposite, TiN/SiN<sub>3</sub> coatings prepared by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 2003, vol. 426, pp. 150–159.
41. Mayrhofer P.H., Kunc F., Musil J., Mitterer C. A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings. *Thin Solid Films*. 2002, vol. 415, pp. 151–159.
42. Pinakhin I.A., Kopchenkov V.G. Increase of working capacity of metal-cutting tool made of hard alloys by pulse laser treatment. *Vestnik Sev.-Kavk. GTU*. 2010, no. 4, pp. 90. (In Russ.).
43. Grigor'yants A.G., Yares'ko S.I. Investigation of stressed state of carbide phase of VK6 hard alloy under pulsed laser treatment. *Sverkhverdye materialy*. 1991, no. 1, pp. 49–56. (In Russ.).
44. Yares'ko S.I., Kobeleva T.K. Change in fine structure of carbide phase of solid alloys of WC-Co system under laser treatment. *Sverkhverdye materialy*. 1996, no. 1, pp. 52–57. (In Russ.).
45. Iskhakova G.A., Sindeev V.I. Study of high-speed deformation of tungsten carbide. *Sverkhverdye materialy*. 1983, no. 5, pp. 49–54. (In Russ.).
46. Gureev D.M., Laletin A.P., Chulkin V.N., Yares'ko S.I. On the state of fine structure of carbides in VK8 hard alloy in pulsed laser treatment zone. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1987, no. 6, pp. 36–40. (In Russ.).
47. Nesterenko V.P., Aref'ev K.P., Kondratyuk A.A., Merkulov V.I., Surkov A.S. Electric strength of polyoxide structures formed on the surface of composite materials under heating after preliminary laser treatment. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2002, no. 5, pp. 9–13. (In Russ.).
48. Ramkumar J., Aravindan S., Malhotra S.K., Krishnamurthy R. Enhancing the metallurgical properties of WC insert (K-20) cutting tool through microwave treatment. *Mater. Lett.* 2002, vol. 53, no. 3, pp. 200–204.
49. Ivanov A.N., Korshunov A.B., Yakovtsova M.M. Effect of high-speed heat treatment on fine structure of tungsten carbide in a VK8 shard alloy. In: *Strukturnye osnovy modifikatsii materialov metodami netraditsionnykh tekhnologii: sb. nauch. tr. 6 mezhgosud. seminara* [Structural fundamentals of material modification by means of non-traditional technologies: Papers of the 6th Int. Seminar]. Obninsk, 2001, pp. 21. (In Russ.).
50. Poleshchenko K.N., Povoroznyuk S.N., Boboi A.O., Ivanov Yu.F. Changes in tribological properties of metal-ceramic hard alloys by ion-plasma and ion-beam treatment. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2002, no. 2, pp. 5–8. (In Russ.).
51. Boboi A.O., Poleshchenko K.N., Povoroznyuk S.N. etc. Complex modification of carbide cutting tools using ion beams of high specific power. In: *Materialy i tekhnologii 21-go veka: sb. nauch. tr. Ch. I* [Materials and technologies of the 21st century: Proceedings. Part 1]. Penza: Izd-vo Privolzh. Dom znaniy, 2001, pp. 87–89. (In Russ.).
52. Remnev G.E., Semukhin B.S., Struts V.K. etc. Investigation of structure of hard alloy based on tungsten carbides and titanium subjected to powerful pulsed ion irradiation. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1998, no. 5, pp. 19–22. (In Russ.).
53. Ivanov A.N., Khmelevskaya V.S., Antoshina I.A., Korshunov A.B. Structural changes in VK8 hard alloy under ion irradiation. *Perspektivnye materialy*. 2003, no. 1, pp. 89–92. (In Russ.).
54. Tarbokov V.A., Remnev G.E., Kuznetsov P.V. Modification of carbide plates based on tungsten carbide by powerful pulsed ion beam. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2004, no. 3, pp. 11–17. (In Russ.).
55. Petrenko P.V., Gritskovich A.L., Kulish N.P., Mel'nikova N.A., Rozhkovskii A.N. Influence of radiation defects on structural-phase transformations in WC-Co alloys. In: *Strukturnye osnovy modifikatsii materialov metodami netraditsionnykh tekhnologii: Sb. nauch. tr. 6 Mezhgosud. seminara* [Structural fundamentals of material modification by means of non-traditional technologies: Papers of the 6th Int. Seminar]. Obninsk, 2001, pp. 85. (In Russ.).
56. Petrenko P.V., Grabovskii Yu.E., Gritskovich A.L., Kulish N.P. Structural-phase transformations in WC-Co hard alloys irradiated with a low-flux electron beam. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2003, no. 3, pp. 29–39. (In Russ.).
57. Mamontov A.P., Chernov I.P., Ryabchikov S.Ya. *Sposob uprochneniya tverdospalnogo instrumenta* [Method for hardening of carbide tools]. Patent no. 2092282 RF. 1997. (In Russ.).
58. Korshunov A.B., Shamaev B.V., Shorin A.M., Shesterikov S.A., Pikunov D.V., Shchurkova V.V., Danilov S.L. *Sposob obrabotki plastin iz tverdyykh splavov* [Method of hard alloys plates processing]. Patent no. 93057445 RF. 1996. (In Russ.).
59. Timoshnikov Yu.A., Klopotov A.A., Ivanov Yu.F. Change in structural-phase state of VK8 alloy under the influence of gamma-ray flux. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2001, no. 4, pp. 40–43. (In Russ.).
60. Puchkareva L.N., Poleshchenko K.P., Poletika M.F. *Sposob ionno-luchevoi obrabotki rezhushchego instrumenta iz tverdyykh splavov* [Method of ion-beam treatment of cutting tools made of hard alloys]. Patent no. 1707997 RF. 1997. (In Russ.).
61. Oskolkova T.N., Budovskikh E.A., Goryushkin V.F. Features of structure formation of the surface layer in the course of electroexplosive alloying tungsten carbide hard alloy. *Non-Ferrous Metals*. 2014, vol. 55, no. 2, pp. 196–200.
62. Oskolkova T.N., Budovskikh E.A. Pulse plasma treatment of the surface of alloy VK10KS. *Metal Science and Heat Treatment*. 2012, vol. 53, no. 11, pp. 608–610.
63. Oskolkova T.N., Budovskikh E.A. Electric explosion alloying of the surface of hard alloy VK10KS with titanium and silicon carbide. *Metal Science and Heat Treatment*. 2013, vol. 55, no. 1–2, pp. 96–99.
64. Oskolkova T.N., Budovskikh E.A. Change in structure of the surface of VK10KS alloy after electroexplosive treatment with boron. *Tekhnologiya metallov*. 2012, no. 3, pp. 13–18. (In Russ.).

#### Information about the authors:

**T.N. Oskolkova**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metal Forming and Metal Science". EVRAZ ZSMK (oskolkova@kuz.ru)  
**A.M. Glezer**, Dr. Sci. (Phys.-Math), Professor, Director of the G.V. Kurdyumov Institute of Metal Science and Physics of Metals (aglezer@mail.ru)

Received August 27, 2017