

С. М. Чернега^{1,*}, І. А. Поляков^{1,}, М. А. Красовський²**

¹Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут”, м. Київ, Україна

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича

НАН України, м. Київ, Україна

*smchernega@ukr.net

**polykov_igor@ukr.net

Підвищення зносостійкості твердого сплаву Т15К6 боруванням та боромідненням

Подано результати дослідження з формування комплексних дифузійних боридних шарів порошковим методом на твердий сплав Т15К6. Визначено фазовий і хімічний склад, товщину та мікротвердість отриманих шарів на твердому сплаві Т15К6. Встановлено, що дифузійні шари, отримані в борувальному середовищі з додаванням мідновмісних сполук, що слугують за джерело міді, складаються з фаз TiB, CoB, WC та Si. Борування дозволяє сформувати боридні фази в поверхневій зоні твердого сплаву з мікротвердістю до 33 ГПа, а бороміднення – до 25 ГПа порівняно із основним матеріалом (13,5 ГПа) і, таким чином, підвищити зносостійкість твердого сплаву Т15К6 в 2,0–2,2 рази.

Ключові слова: карбід бору, борування, боридний шар, твердий сплав, мідь, структура, дифузія, тертя, мікроструктура, мікротвердість, зносостійкість.

ВСТУП

Тверді сплави застосовують для виготовлення різних виробів (втулки, підшипники, кільця та ін.), ріжучого інструменту (різці, дискові ножи та ін.) та обробки металевих і неметалевих матеріалів [1–3]. Одним з найбільших розробників в галузі твердосплавних виробів є Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України [4–7].

Експлуатаційні характеристики сплавів визначаються структурою, фазовим складом, напруженим станом, в'язкістю руйнування, твердістю та зносостійкістю поверхневого робочого шару твердосплавного виробу [8, 9]. Одним із шляхів підвищення твердості та зносостійкості поверхневого шару твердого сплаву є застосування хіміко-термічної обробки (ХТО), особливо борування та бороміднення [10–15].

Позитивний ефект застосування борування з метою підвищення зносостійкості твердосплавних виробів наведено в [11, 12], але недостатньо вивчено структуру та характеристики боридних шарів. Для створення технології борування твердих сплавів, що дозволяє підвищити їх зносостійкість, необхідно більш досконало вивчити закономірності формування дифузійних боридних шарів, фазовий склад, структуру і перерозподіл елементів у боридно-му шарі та перехідній зоні конкретного твердого сплаву.

Бороміднення застосовується для підвищення зносостійкості виробів за рахунок утворення в приповерхневій зоні боридного шару вкраплень міді, які

виконують роль твердого мастила при контактному терті [13–15]. Присутність міді у складі насичуючої суміші при боруванні дозволяє за рахунок хімічних реакцій між компонентами суміші отримувати активні йони міді. При цьому створюються умови для більш сприятливого протікання процесів адсорбції і дифузії йонів бору та міді в поверхню.

Однією з практичних задач є підвищення зносостійкості твердосплавних віджимних роликів машини для прокатки алюмінієвого профілю зі сплаву Т15К6, які працюють в умовах високих швидкостей та інтенсивного зношування. Вирішити цю задачу можна створенням в поверхневому шарі робочої поверхні роликів одночасно високотвердих боридних фаз та вкраплень міді як твердого мастила, щоб зменшити коефіцієнт тертя в зоні контакту деталей з алюмінієвим профілем. Для цього можна застосувати комплексне насичення поверхневого шару твердосплавних віджимних роликів із сплаву Т15К6 бором та міддю.

В літературі інформації про подібні дослідження не виявлено. Тому метою даної роботи було дослідження процесу формування структури, фазового складу, мікротвердості та зносостійкості комплексних дифузійних боридних шарів на твердому сплаві Т15К6, отриманих в порошкових сумішах за участю бору та міді, а також встановлення їх впливу на експлуатаційні характеристики віджимних роликів.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Борування та бороміднення зразків із твердого сплаву Т15К6 здійснювали порошковим методом в тиглях з плавким затвором при температурі 975 °С протягом 4 год.

Порошкові суміші містили технічний карбід бору В₄С та порошки Сu₂О, Сu₃Р, що слугували за джерело міді. В якості активуючої добавки використовували фторопласт.

Нагрівання тиглів і наступну ізотермічну витримку проводили в лабораторній печі типу СНОЛ-1,6,2,5.1/11М.

По закінченню ізотермічної витримки контейнер з деталями діставали з печі і охолоджували до кімнатної температури на повітрі. Після розпаковування деталі мали чисту поверхню, яка не вимагала додаткового очищення.

Для виготовлення шліфів проводили полірування зразків на полірувальних кругах з алмазною пастою зернистістю від 28 до 1 мкм, що забезпечувало отримання високої якості поверхні дослідження. Як реактив для хімічного травлення використовували 3–5 %-ний розчин азотної кислоти в етиловому спирті з витримкою протягом 90 с. Також проводили теплове травлення нагріванням полірованого мікрошліфа в камерній печі до температури 400 °С з витримкою при даній температурі протягом 30 хв і охолодженням на повітрі. Теплове травлення, яке, як відомо, засноване на хімічній активності фаз залежно від їх складу, дозволило визначити місця появи осередків фаз та їх розповсюдження в структурі. Слід зазначити, що чутливість теплового травлення до визначення осередків зародження фаз значно вища, ніж у звичайного хімічного травлення. Це обумовлено появою кольорового забарвлення фаз.

Мікроструктурні дослідження та вимірювання товщини дифузійних шарів проводили на металографічному мікроскопі OLYMPUS GX-41 (Японія) при збільшенні в 100–1000 разів.

Вимірювання мікротвердості проводили на мікротвердомірі DuraScan (EMCOTEST, Австрія) при навантаженні 0,49 Н.

Фазовий склад дифузійних шарів аналізували на рентгенівському дифрактометрі Ultima-IV, (Rigaku, Японія) в монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, а хімічний склад визначали на растровому електронному мікроскопі REM-106И.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджено структуру, фазовий склад і властивості дифузійних боридних шарів, отриманих на твердому сплаві Т15К6.

Мікроструктурним аналізом встановлено, що після дифузійного насичення твердого сплаву Т15К6 в боруючій суміші протягом 4 год формуються дифузійні шари товщиною до 60 мкм (рис. 1, а), а при комплексному насиченні бором та міддю за 4 год дифузійного насичення – до 90 мкм (рис. 1, б).

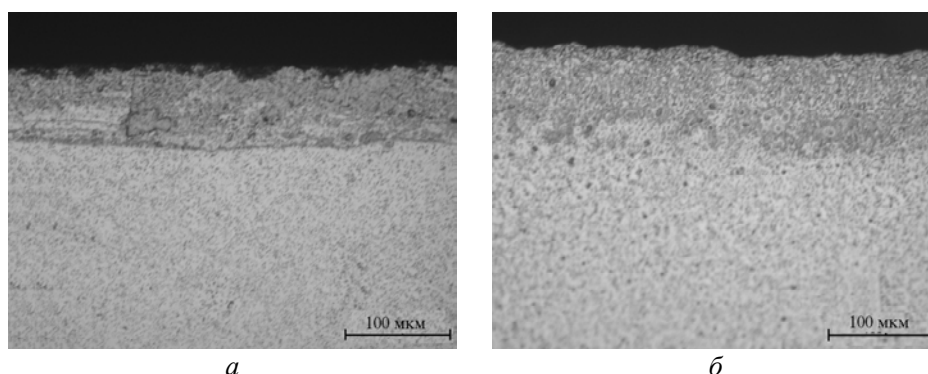


Рис. 1. Мікроструктури боридних шарів на твердому сплаві Т15К6: борування, 4 год (а), комплексне насичення бором та міддю (теплове травлення), 4 год (б); $\times 500$.

Для визначення хімічного складу шарів з точністю 0,01 % (за масою) було застосовано мікрорентгеноспектральний аналіз з використанням електронного растрового мікроскопу REM-106И при збільшенні в 1000 та 2500 разів. Визначення хімічного складу виконано методом EDS, розрахунок кількісного хімічного складу – за методом ZAF.

Мікрорентгеноспектральним аналізом бороміднених зразків на їх поверхні і в приповерхневій зоні боридного шару встановлено наявність міді (рис. 2, табл. 1, 2). При цьому мідь розподіляється в боридному шарі у вигляді окремих крапель (див. табл. 1, 2).

Таблиця 1. Хімічний склад дифузійного шару, отриманого після комплексного насичення бором та міддю на твердому сплаві Т15К6

Елементи	Позиція					
	рис. 2, а		рис. 2, б			
	+ 1	+ 2	+ 1	+ 2	+ 3	+ 4
	% (за масою)		% (за масою)			
Ti (К)	0,80	0,55	25,39	30,40	0,69	2,17
Fe (К)	0,34	0,85	0,72	1,38	0,00	0,00
Co (К)	10,89	0,37	1,49	4,02	0,23	96,25
W (К)	84,76	98,23	72,38	64,19	99,08	1,58
Cu (К)	3,21	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00

Таблиця 2. Хімічний склад поверхні та дифузійного шару, отриманого після комплексного насичення бором та міддю на твердому сплаві Т15К6

Елементи	Позиція									
	рис. 2, в					рис. 2, г				
	+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	+ 5	+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	+ 5
	% (за масою)					% (за масою)				
Ti (К)	0,29	0,05	0,26	0,03	0,54	0	0,20	26,10	0	3,47
Fe (К)	0,76	1,10	0,92	46,35	0,89	0	0,53	0,55	0	3,07
Co (К)	0,98	0,82	1,06	52,08	1,90	0	0,80	0,54	0	82,09
W (К)	0,28	0,68	0,69	0,01	96,67	100	98,47	72,81	100	11,38
Cu (К)	97,70	97,36	97,07	1,53	0,00	0	0,00	0,00	0	0,00

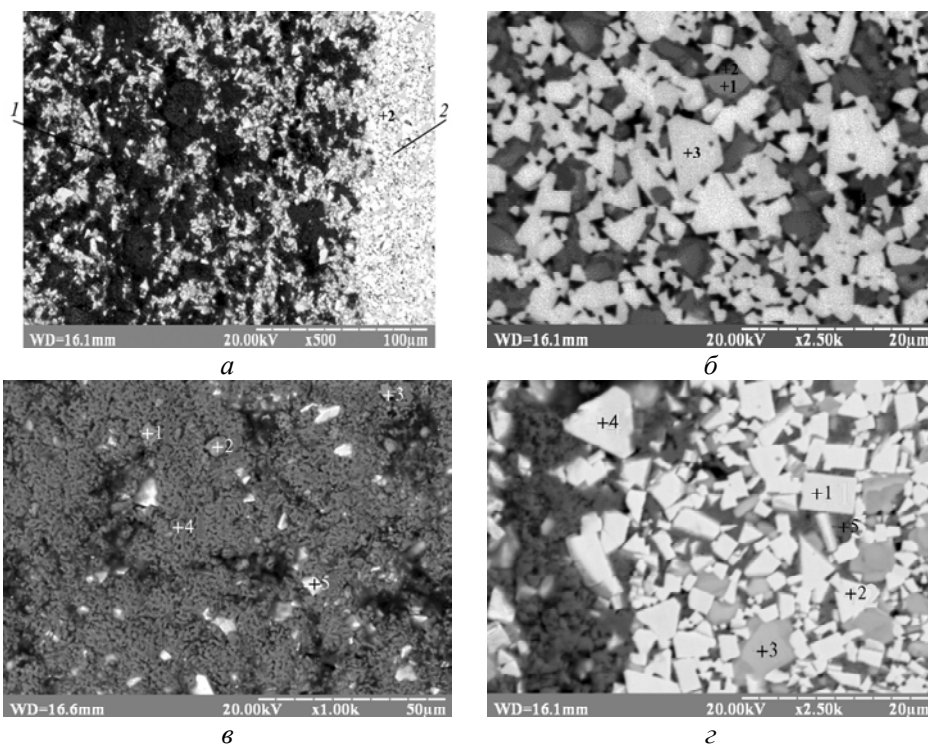


Рис. 2. Топографія поверхні (а, в) та структура поперечного шліфа (а, б, г) з боромідненими шарами на твердому сплаві Т15К6: 1 – поверхня; 2 – шліф (а); хімічний аналіз проводили в точках +1, +2, +3, +4, +5.

Для встановлення фазового складу сформованих після комплексного насичення бором та міддю дифузійних шарів проводили рентгеноструктурний аналіз (рис. 3). Дифрактограми, зняті з поверхні зразка після борування (див. рис. 3, а), вказують на наявність дифракційних максимумів від фаз TiB, CoB, WB, WC, TiC. Після борування в середовищі з додаванням мідновмісних сполук Cu₂O або Cu₃P (див. рис. 3, б) на поверхні фіксували дифракційні максимуми тільки від TiB, CoB, WC і Cu. Фази WB та TiC при боромідненні відтісняються на більшу глибину дифузійного шару і в приповерхневій зоні на глибині до 15 мкм, на яку проникає рентгенівський промінь, їх не

фіксували. Природа цього явища ще не виявлена. При боромідненні спостерігається зміна періодів кристалічних ґраток та об'ємів елементарних ґраток деяких фаз (табл. 3, 4). Так, періоди ромбічної ґратки фази СоВ при насиченні в боромідному середовищі порівняно з боруванням суттєво зростають, що приводить до збільшення об'єму елементарної комірки фази СоВ від $60,610 \text{ \AA}^3$ (після борування) до $63,066 \text{ \AA}^3$ (після бороміднення). Таке збільшення об'єму СоВ, ймовірно, пов'язане з утворенням твердих розчинів заміщення кобальту міддю в фазі СоВ, оскільки радіус атома Cu ($1,28 \text{ \AA}$) більший за радіус атома Со ($1,25 \text{ \AA}$) [16], і відповідно до подвійної діаграми стану Со–Cu при температурі дифузійного насичення ($975 \text{ }^\circ\text{C}$) в Со може розчинитись до 5,6 % (ат.) Cu [17]. Зміна періодів кристалічної ґратки спостерігається також для фази ТiВ. Оскільки атомний радіус Cu менший за атомний радіус Тi ($1,46 \text{ \AA}$) [16], то утворення твердих розчинів заміщення (Тi, Cu)В призводить до зменшення періодів ромбічної ґратки фази на основі ТiВ. При цьому об'єм елементарної ромбічної комірки зменшується від $88,671 \text{ \AA}^3$ (після борування) до $88,226 \text{ \AA}^3$ (після бороміднення).

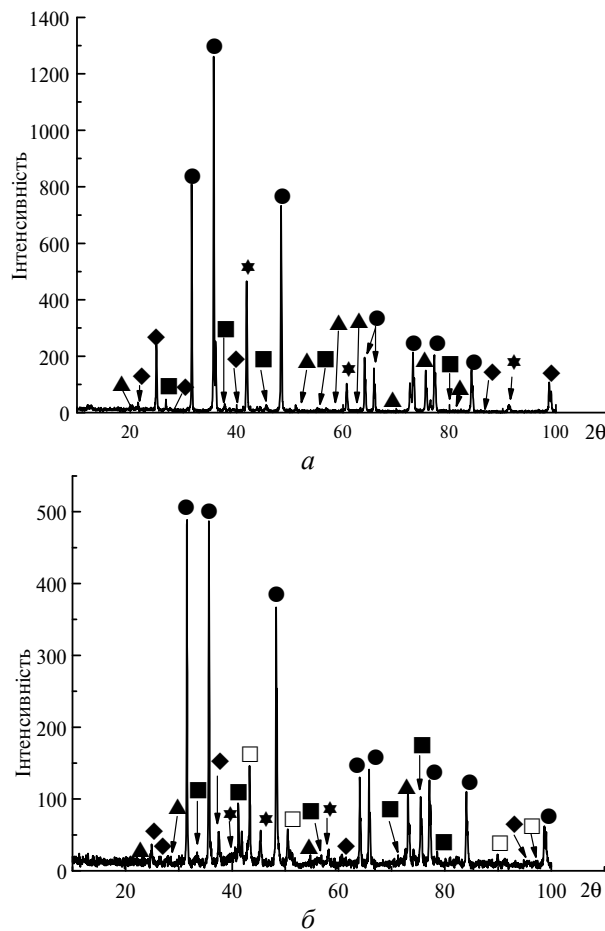


Рис. 3. Дифрактограми, зняті з поверхні твердого сплаву Т15К6 з боридними шарами в монохроматичному $\text{CuK}\alpha_1$ -, $\text{CuK}\alpha_2$ -випромінюванні після борування (а) і після комплексного насичення бором та міддю (б): ТiВ (◆), СоВ (■), WB (▲), WC (●), ТiС (★), Cu (□); дифракційні максимуми Cu відповідають кристалографічним площинам: (111), (200), (220), (311), (222).

Таблиця 3. Параметри кристалічної ґратки фаз після борування твердого сплаву Т15К6

Фаза	Параметри кристалічної ґратки, Å			Об'єм, Å ³
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
TiB	6,231	3,098	4,593	88,671
CoB	3,877	5,188	3,013	60,610
WB	3,123	3,123	17,013	165,912
WC	2,907	2,907	2,839	20,774
TiC	4,318	4,318	4,318	80,509

Таблиця 4. Параметри кристалічної ґратки фаз після комплексного насичення бором та міддю твердого сплаву Т15К6

Фаза	Параметри кристалічної ґратки, Å			Об'єм, Å ³
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
TiB	6,190	3,109	4,584	88,226
CoB	3,901	5,314	3,043	63,066
WC	2,908	2,908	2,837	20,776
Cu	3,613	3,613	3,613	47,149

Встановлено, що борування та бороміднення дозволяє підвищити мікротвердість поверхневих шарів твердого сплаву Т15К6 в 2,4 та 1,8 рази відповідно. Після борування на поверхні твердого сплаву Т15К6 отримуємо боридні шари, мікротвердість яких становить 31–33 ГПа, тоді як мікротвердість основи становить 13–13,5 ГПа. При комплексному насиченні твердого сплаву Т15К6 бором та міддю отримуємо більш в'язкі шари із мікротвердістю 24–25 ГПа (рис. 4). Зменшення мікротвердості бороміднених шарів, отриманих при комплексному насиченні бором та міддю, узгоджується із результатами, отриманими для вуглецевих сталей [13].

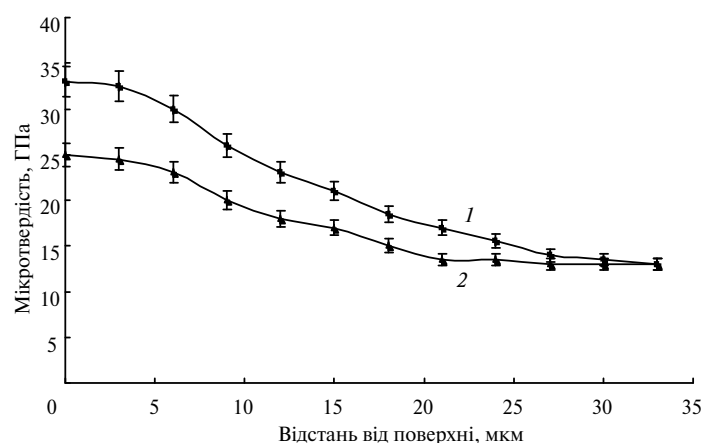


Рис. 4. Мікротвердість шарів на твердому сплаві Т15К6: 1 – після борування; 2 – після комплексного насичення бором та міддю.

Випробування зносостійкості боридних та бороміднених шарів проводили при прокатці алюмінієвого профілю у виробничих умовах на віджимних роликах, виготовлених із твердого сплаву Т15К6 (рис. 5).

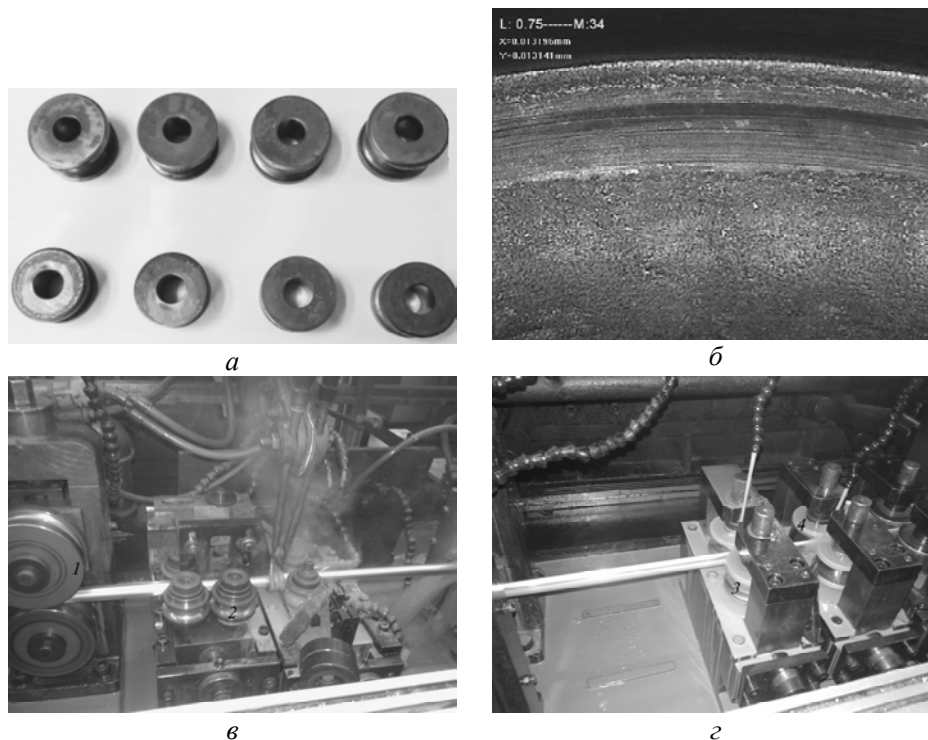


Рис. 5. Віджимні ролики (а), топографія поверхні зношування бороміднених шарів на віджимних роликах (б) і секція машини для прокатки алюмінієвого профілю (в, г): 1, 2, 3, 4 – віджимні ролики в процесі роботи.

Проведені випробування показали, що боридні шари на твердому сплаві Т15К6 дозволяють підвищити термін експлуатації віджимних роликів в 2 рази, а бороміднені – в 2,2 рази. При роботі віджимних роликів із твердого сплаву Т15К6 без насичення було виготовлено 10 т алюмінієвого профілю, а при застосуванні твердого сплаву Т15К6 із боромідненими шарами – 21 т.

ВИСНОВКИ

Досліджено структуру, фазовий склад, розподіл мікротвердості в боридних та композиційних бороміднених шарах на твердому сплаві Т15К6, отриманих в порошкових середовищах за участю карбіду бору та мідновмісних сполук Cu_2O чи Cu_3P .

Рентгеноструктурним фазовим аналізом встановлено, що при дифузійному боруванні твердого сплаву Т15К6 в поверхневих шарах на глибині до 15 мкм формуються фази TiB , WB , CoB , WC , TiC , а при комплексному боромідненні тільки TiB , CoB , WC та додатково виявлена фаза Cu із чіткими рефlekсами від площин (111), (200), (220), (311), (222).

Рентгеноспектральним аналізом підтверджено локальний розподіл міді в поверхневій зоні боридних шарів, отриманих після комплексного насичення бором і міддю.

Борування дозволяє сформувати боридні фази в поверхневій зоні твердого сплаву Т15К6 з більшою (до 33 ГПа) мікротвердістю порівняно із основним матеріалом (13,5 ГПа) і за рахунок цього підвищити зносостійкість віджимних роликів в 2 рази.

Поява в поверхневому шарі, крім боридів, чистої міді, виконуючої роль твердого мастила, дозволяє підвищити зносостійкість ще більше – до 2,2 раза.

Представлены результаты исследования по нанесению комплексных боридных слоев порошковым методом на твердом сплаве Т15К6. Определены фазовый и химический состав, толщина и микротвердость полученных слоев на твердом сплаве Т15К6. Установлено, что слои, полученные в боридирующей среде с добавлением медьсодержащих соединений, которые служат в качестве источника меди, состоят из фаз TiB, CoB, WC и Cu. Боридирование позволяет сформировать боридные фазы в поверхностной зоне твердого сплава с микротвердостью до 33 ГПа, а боромеднение – до 25 ГПа по сравнению с основным материалом (13,5 ГПа) и, таким образом, повысить износостойкость твердого сплава Т15К6 в 2,0–2,2 раза.

Ключевые слова: карбид бора, борирование, боридный слой, диффузионные покрытия, твердый сплав, медь, структура, диффузия, трение, микроструктура, микротвердость, износостойкость.

Presents the results of studies on the application of complex boride coatings powder method on hard alloys Т15К6. Determined the phase and chemical composition, thickness and microhardness of obtained the coatings on the hard alloys Т15К6. It was established that the coatings obtained in boride environments with the addition of copper-containing compounds, which serve as the source of copper, consists of the phases TiB, CoB, WC and Cu. Boriding allows forming boride phase in the surface zone of hard alloys with microhardness up to 33 GPa and complex saturation with boron up to 25 GPa compared with the base material (13.5 GPa), and thus improve the wear resistance of hard alloys Т15К6 in 2.0–2.2 times.

Keywords: boron carbide, boriding, boride layer, diffusion coating, hard alloy, copper, structure, diffusion, friction, microstructure, microhardness, wear resistance.

1. Третьяков В. И. Металлокерамические твердые сплавы. – М.: Металлургиздат, 1962. – 592 с.
2. Бондаренко В. П., Матвейчук А. А., Барановский А. М. Уникальные твердосплавные изделия и инструменты // Инструментальный світ. – 2004. – № 2. – С. 6–8.
3. Бондаренко В. П., Барановский А. М., Аронин И. Я. Возможности “Алкон-твердосплава” по производству бурового и камнеобрабатывающего инструмента // Буровой и камнеобрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Материалы 2-ой междунар. конф., пос. Морское, Крым, 6–11 сентября 1999. – К.: ИСМ НАН Украины, 1999. – С. 42–43.
4. Бондаренко В. П., Барановский А. М., Сотникова Л. Л. Новые твердые сплавы и области их применения // Инструментальный світ. – 2004. – № 1 (21). – С. 28–29.
5. Бондаренко В. П., Ботвинко В. П., Мошкун В. Ф. Влияние микродобавок карбидов хрома Cr_3C_2 и ванадия VC на свойства твердого сплава ВК6Р для матриц аппаратов высокого давления // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – Вып. 7. – С. 249–251.
6. Пат. 75190 Україна, МПК В22F 9/16, С01G 41/00. Спосіб одержання порошку вольфраму / В. П. Бондаренко, І. В. Андреев, Л. М. Мартинова, І. В. Спик. – Заявл. 12.03.2004; Опубл. 15.05.2006, Бюл. № 3.
7. Бондаренко В. П., Павлоцька Э. Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно-контролируемой газовой среде. – К.: Наук. думка, 1995. – 204 с.
8. Мариненко С., Бодрова Л., Прокопів М. та ін. Вплив термокомпресійної обробки на мікроструктуру і механічні властивості твердих сплавів на основі TiC–(VC, NbC, WC) // Вісник Терноп. держ. техн. ун-ту ім. Івана Пулюя. – 2008. – 13, № 4. – С. 40–48.
9. Прокопів Н. М., Бондаренко В. П., Харченко О. В., Мельничук Ю. А. Определение стойкости мелкозернистого твердого сплава WC–10Co при циклическом ударном точении

стали // Резание и инструмент в технологических системах. – 2012. – Вып. 82. – С. 224–235.

10. Берзина И. Г., Гусев Э. Б., Захаров Б. В. и др. Распределение бора, вольфрама, титана и кобальта в борированных твердых сплавах // Физика металлов и металловедение. – 1984. – **57**, вып. 4. – С. 713–718.
11. Zakhariiev Z., Petrov K., Christov M. Preparation and some properties of boride diffusion layers hard WC–TiC–Co alloys // J. Less-Common Metals. – 1981. – **82**. – P. 57–62.
12. Берзина И. Г., Гусев Э. Б., Захаров Б. В. и др. О распределении бора в диффузионной зоне борированных твердых сплавов, применяемых для изготовления и обработки деталей подвижного состава // Труды института инженеров железнодорожного транспорта, МИИТ. – 1982. – Вып. 701. – С. 24 – 27.
13. Чернега С. М., Поляков И. А., Красовський М. А. Комплексне насичення вуглецевої сталі бором і міддю // Наукові нотатки: Міжвуз. зб. (Луцький нац. техн. ун-т.) – 2015. – Вып. 49. – С. 165–171.
14. Похмурский В. И., Далисов В. Б., Голубец В. М. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий. – К.: Наук. думка, 1980. – 188 с.
15. Баландин Ю. А. Комплексное насыщение поверхности инструментальных сталей бором, медью, хромом в псевдоожигенном слое // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 2005. – № 5. – 50 с.
16. Свойства элементов: Справ. В 2 ч. Ч. I. Физические свойства / Под ред. чл.-корр. АН УССР Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ.: В 3 т. Т. 2 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.

Надійшла 02.06.15