

УДК 671.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-60-70

Исследование влияния химико-термической обработки на эксплуатационные свойства твердых сплавов ВК6 и ВК15

© 2021 г. **С.И. Богодухов, Е.С. Козик, Е.В. Свиденко**

Оренбургский государственный университет (ОГУ), г. Оренбург, Россия

Статья поступила в редакцию 13.07.20 г., доработана 01.09.20 г., подписана в печать 03.09.20 г.

Аннотация: Изучено влияние термодиффузионного насыщения (ТДН) твердых сплавов ВК6 и ВК15. Для ТДН поверхности образцов (штабиков) использовали шихту состава: 48,5 % $K_4(Fe(CN)_6)$, 50 % Al_2O_3 (буферное вещество), 1,5 % NH_4Cl (активатор). В качестве насыщающего элемента применяли: желтую кровяную соль $K_4(Fe(CN)_6)$, буру B_4C , оксид меди CuO . В каждый контейнер загружали по 5 штабиков (отдельно каждой марки – ВК6, ВК15) и шихту. Контейнеры герметизировали и подвергали нагреву до 900 °С с выдержкой при заданной температуре в течение 2 ч и до 1100 °С с выдержкой 4 ч. Затем проводили охлаждение вместе с печью продолжительностью 6 ч. При ТДН твердых сплавов ВК6 и ВК15 твердость увеличивалась незначительно при повышении прочности на изгиб от 13,6 до 57 % в сравнении с исходным состоянием. Зависимость между напряжением и относительной продольной деформацией для ВК6 и ВК15 до и после ТДН свидетельствует о возрастании модуля нормальной упругости после ТДН. Стойкость образцов при испытании резанием повысилась до 2 раз. Нельзя сделать однозначный вывод по стойкостным испытаниям точением, так как наблюдался большой разброс величины износа даже на одинаково обработанных образцах. В дальнейших стойкостных испытаниях рекомендуется увеличить число проходов, поскольку износ после 1-го прохода зачастую незначительный и связан с дефектным поверхностным слоем. При ТДН повышение температуры с 900 до 1100 °С способствует росту глубины диффузионного слоя для твердого сплава ВК6, улучшению его эксплуатационных характеристик за счет меньшего количества пор, включений и разрывов в поверхностном слое, что можно объяснить увеличением интенсивности диффузии различных соединений (тетрабората натрия, гексацианоферрата калия, оксида меди) с активаторами и без них, а также перераспределением примесей в процессе полиморфного превращения. Значения микротвердости образцов твердых сплавов ВК6 и ВК15 после ТДН выше, чем исходных. Лучшая среда для ТДН твердых сплавов ВК6 и ВК15, которая повышает их эксплуатационные характеристики в 2 раза, это: $Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$ при температуре 900 °С. Для выявления общей тенденции упрочнения твердых сплавов и обоснованного выбора оптимального режима ТДН был проведен фрактографический анализ изломов образцов до и после обработки. Установлено, что с увеличением температуры термодиффузионного насыщения характер излома практически не меняется (хрупкий излом проходит по границам зерен), однако идет уменьшение размеров межзеренных фасеток из-за наличия хрупких выделений частиц карбида вольфрама.

Ключевые слова: твердосплавные штабики и четырехгранные пластины марки ВК6 и ВК15, термодиффузионное насыщение, износ при резании, микроструктура, размер частиц.

Богодухов С.И. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой материаловедения и технологии материалов ОГУ (460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13). E-mail: ogu@mailgate.ru.

Козик Е.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов ОГУ. E-mail: ele57670823@yandex.ru.

Свиденко Е.В. – канд. техн. наук, препод. кафедры материаловедения и технологии материалов ОГУ. E-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.ru.

Для цитирования: Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В. Исследование влияния химико-термической обработки на эксплуатационные свойства твердых сплавов ВК6 и ВК15. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 1. С. 60–70. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-60-70.

Study into the effect of thermochemical treatment on VK6 and VK15 hard alloy performance

S.I. Bogodukhov, E.S. Kozik, E.V. Svidenko

Orenburg State University, Orenburg, Russia

Received 13.07.2020, revised 01.09.2020, accepted for publication 03.09.2020

Abstract: The study covers the effect of thermal diffusion saturation (TDS) of VK6 and VK15 hard alloys. A charge of 48.5 % $K_4(Fe(CN)_6)$, 50 % Al_2O_3 (buffer substance), and 1.5 % NH_4Cl (activator) was used for TDS of the surface of samples (billets).

$K_4(Fe(CN)_6)$ yellow blood salt, B_4C borax, CuO copper oxide were used as a saturating element. Each container was loaded with 5 billets (each brand – VK6, VK15 – separately) and charge. Containers were sealed and subjected to heating up to 900 °C and exposure at a given temperature for 2 hours and up to 1100 °C with exposure for 4 hours. Then they were cooled together with the oven for 6 hours. After the TDS of VK6 and VK15 hard alloys, hardness was increased insignificantly with an increase in bending strength from 13.6 to 57 % in comparison with the initial state. The relationship between stress and relative longitudinal strain for VK6 and VK15 before and after TDS indicates an increase in the Young's modulus after TDS. The resistance of samples during the cutting test increased up to 2 times. It is impossible to make a clear conclusion on wear resistance tests by turning, since there is a large variation in the amount of wear even on equally processed samples. It is also recommended to increase the number of passes in further wear resistance tests, since wear after the 1st pass is often not evident and associated with a defective surface layer. An increase in temperature from 900 to 1100 °C during thermal diffusion saturation increases the diffusion layer depth for the VK6 hard alloy, improves its performance due to fewer pores, inclusions and breaks in the surface layer, which can be explained by an increased diffusion intensity of various compounds (sodium tetraborate, potassium hexacyanoferrate, copper oxide) with and without activators, as well as impurity redistribution in the process of polymorphic transformation. The microhardness values of VK6 and VK15 samples after TDS as compared to initial samples. The best thermomdiffusion saturation medium for VK6 and VK15 hard alloys, which increases their performance by 2 times: $Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$ at 900 °C. The fractographic analysis of sample fractures before and after treatment was performed to identify a general trend and make a reasonable choice of an optimal thermomdiffusion saturation mode. It was found that the nature of fracture remains virtually the same (brittle fracture runs along grain boundaries) with an increase in the temperature of thermal diffusion saturation, but intergranular facets become smaller due to the brittle precipitates of tungsten carbide particles.

Keywords: VK6 and VK15 hard-alloy billets and tetrahedral plates, thermal diffusion saturation, cutting wear, microstructure, particle size.

Bogodukhov S.I. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the Department of materials science and technology materials, Orenburg State University (OSU) (460018, Russia, Orenburg, Pobeda ave., 13). E-mail: ogu@mailgate.ru.

Kozik E.S. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of materials science and technology materials, OSU. E-mail: ele57670823@yandex.ru.

Shvidenko E.V. – Cand. Sci. (Eng.), lecturer, Department of materials science and technology materials, OSU. E-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.

For citation: Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Shvidenko E.V. Study into the effect of thermochemical treatment on VK6 and VK15 hard alloy performance. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 60–70 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-60-70.

Введение

При эксплуатации деталей в разных агрессивных средах наибольшим воздействиям в условиях знакопеременных нагрузок подвергаются поверхностные слои металла. Поэтому значительный интерес представляют разработка и исследование различных подходов для снижения интенсивности их изнашивания, так как именно поверхность изделия испытывает повышенный износ, контактные нагрузки, а также разрушается вследствие коррозии. Одним из основных научно-технических подходов, доказавшим свою эффективность на практике, является применение различных видов износостойких покрытий и поверхностной модифицирующей обработки рабочих поверхностей инструмента, что обеспечивает улучшение его стойкости при резании труднообрабатываемых материалов. Модифицирующее воздействие на поверхность металла проводится энергетическими или физико-химическими методами, благодаря чему радикально меняются его структура и свойства [1–3].

Для синтеза покрытий самых различных архитектур и составов используются поверхност-

ное легирование и химико-термическая обработка металла, термодиффузионное насыщение (ТДН), вакуумное ионно-плазменное напыление [4–12].

Поверхностное легирование заключается в нагреве и выдержке металлов и сплавов при высокой температуре в газовых, жидких или твердых средах. В результате этого изменяются химический состав, структура и свойства поверхностных слоев материалов.

При термодиффузионной обработке осуществляется насыщение поверхности одним или несколькими элементами. В зависимости от процесса ТДН и назначения изделия контролируют такие параметры диффузионного слоя, как его внешний вид, общая толщина, микроструктура, фазовый и химический составы, твердость поверхностного слоя.

Вакуумное ионно-плазменное напыление — это физические методы нанесения покрытий в вакууме: полимеризация в тлеющем разряде, ионное осаждение, электродуговое испарение, катодное распыление [13–19].

Анализ применения различных методов получения покрытий показал, что эффективным и малозатратным способом поверхностного упрочнения сталей и сплавов, имеющим перспективы дальнейшего развития, является термодиффузия. Это обусловлено стабильными защитными свойствами и эксплуатационными характеристиками обработанных изделий [20–23].

Целью работы являлось изучение влияния термодиффузии на физико-механические и эксплуатационные свойства твердых сплавов группы ВК (WC—Co, однокарбидные вольфрамокарбидные) — ВК6 и ВК15. Были проведены опыты по возможным методам повышения эксплуатационных свойств твердых сплавов. Образцами служили штабики 5×5×35 мм и четырехгранные пластины размером 15,8×15,8 мм твердых сплавов ВК6 и ВК15.

Методика исследований

Для термодиффузионного насыщения (ТДН) поверхности образцов (штабиков и четырехгранных пластин) использовали шихту состава: насыщающий элемент—буферное вещество (50,0—88,5 % Al_2O_3)—активатор (1,5 % NH_4Cl). В качестве насыщающего элемента (25—50 %) применялись: желтая кровяная соль (ЖКС) — $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$, бура — B_4C , оксид меди — CuO , карбид титана — TiC . В каждый контейнер загружали по 5 штабиков и четырехгранных пластин (отдельно каждой марки — ВК6, ВК15) и шихту. Контейнеры герметизировали и подвергали нагреву до температуры 900 °С с выдержкой при ней в течение 2 ч и до 1100 °С, $\tau = 4$ ч. Затем проводили их охлаждение вместе с печью длительностью 6 ч. Состав насыщающих сред представлен в табл. 1.

Техническими условиями (ТУ 48-19-124-91 «Твердые сплавы») регламентированы следующие свойства твердых сплавов: плотность, средний предел прочности при изгибе, твердость HRA и коэффициент стойкости при резании. Из всех перечисленных характеристик непосредственно на изделиях возможно определить твердость по Роквеллу (Виккерсу) и коэффициент стойкости при резании.

Оценку прочности на изгиб твердосплавных штабиков проводили на универсальной разрывной машине модели ИР5047-50-10, имеющей тензометрический силоизмеритель, позволяющий измерять действующую нагрузку с погрешностью ± 1 Н с помощью приспособления для определения напряжения изгиба, изготовленного с учетом ГОСТ 20019-74. Торцевые стороны образцов подвергали алмазной шлифовке до получения отклонения от перпендикулярности не более 0,01 мм и выполняли фаски на ребрах размером 2 мм под углом 45°. Шероховатость поверхности шлифованного образца составляла $R_a < 0,63$.

У образцов твердых сплавов после спекания и ТДН определяли твердость по Виккерсу, микротвердость структурных составляющих (микротвердомер ПМТ-3, АО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург), предел прочности при изгибе, исследовали микроструктуру и тонкую структуру.

Результаты испытаний на твердость представляли собой усредненные значения из 8–10 измерений после их статистической обработки.

Структуру исходных материалов до и после ТДН изучали растровым электронным микроскопом JCM-6000 (Jeol Ltd., Япония) при увеличении 1000–3000 $\times$.

Пластины в исходном состоянии и после ТДН подвергались стойкостным испытаниям на токар-

Таблица 1. Состав насыщающих сред

Table 1. Composition of saturating media

Опыт	Режим обработки	Состав шихты			
		Буферное вещество Al_2O_3 , %	Активатор NH_4Cl , %	Насыщающий элемент	
				Вид	Доля, %
1	Насыщение ЖКС с активатором	50	1,5	$\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$	48,5
2	Насыщение ЖКС без активатора	50	—	$\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$	50
3	Насыщение бурой	50	1,5	B_4C	48,5
4	Насыщение оксидом меди	88,5	1,5	CuO	10
5	Насыщение ЖКС + TiC	50	—	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{TiC}$	25 + 25

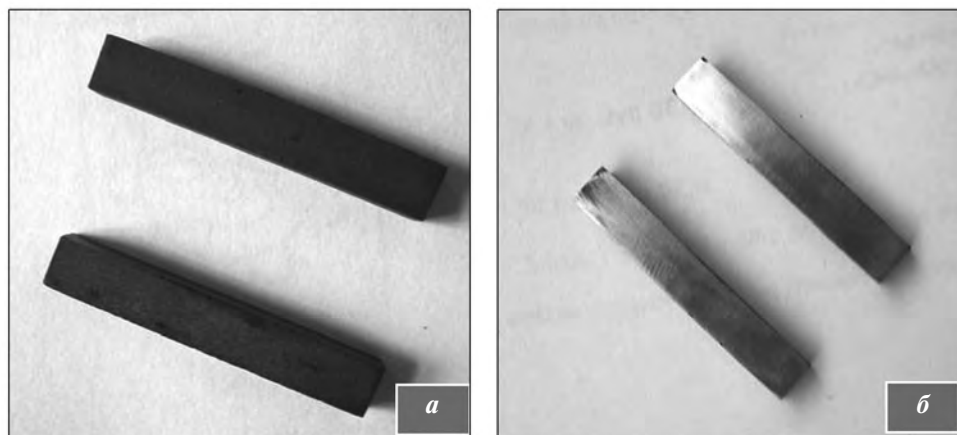


Рис. 1. Внешний вид образцов до (а) и после (б) шлифования

Fig. 1. Appearance of samples before (a) and after (b) grinding

но-винторезном станке модели 1А616 путем торцевого точения осевой заготовки из стали марки ОС (близкой по структуре и свойствам к Ст45) размером 210×1650 мм из непрерывнолитого металла (ГОСТ 4728-2010).

Точение осуществлялось от центра к периферии без применения смазочной охлаждающей жидкости. Резец с неперетачиваемой пластиной устанавливался на линии центров станка, его вылет из резцедержателя выбирали 40 мм. Геометрические параметры резца были следующие: передний угол — 15°, задний — 12°, радиус при вершине — 0,5 мм. Режимы резания: глубина резания — 1 мм; подача — 0,1 мм; частота вращения шпинделя станка — 400 мин⁻¹. Скорость резания изменялась от 25 до 200 м/мин. Резание производилось методом поперечного точения твердосплавных пластин в 1 проход. После точения на пластинах измеряли величину износа по передней и задней поверхностям.

Размер карбидов вольфрама в структуре определялся методом секущих по ГОСТ 21073.3-75. Выбиралось 5 непараллельных секущих, длина которых составляла не менее 10 карбидных частиц. Длина промежутков или кобальтовой связки между частицами вычиталась из длины секущей. Для определения длин секущей и промежутков между частицами использовалась программа обработки изображений «Thixomet[®] PRO», которая позволяет наблюдать большую площадь изучаемой поверхности образца с высоким разрешением. С помощью этой программы были получены максимальные размеры включений карбидов вольфрама и гистограммы индивидуальных замеров

HV для твердых сплавов ВК6 и ВК15 в исходном состоянии и после ТДН.

Для частиц карбида вольфрама были измерены: объемная доля карбидов, число их зерен, число пересечений зерен, длина карбидов и их площадь, среднее межчастичное расстояние, средний диаметр зерен по Ферету.

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург).

Результаты и их обсуждение

Для исследования микроструктуры образцов их шлифовали, полировали и подвергали травлению. Состав травителя: гидроксид натрия — 30 %; красная кровяная соль ($K_2Cr_2O_5$) — 30 %; вода — 40 %. Травили в течение 40 с. Микроструктуры поверхностного слоя твердых сплавов представлены на рис. 2.

Было установлено, что при термодиффузионном насыщении повышение температуры с 900 до 1100 °С способствует росту глубины насыщенного слоя для твердых сплавов ВК6 и ВК15, улучшению их эксплуатационных характеристик за счет меньшего количества пор, включений и разрывов в поверхностном слое, что можно объяснить увеличением интенсивности диффузии различных соединений (хлорида аммония, гексацианоферрата калия, оксида меди, карбида титана) с активаторами и без них и перераспределением примесей в процессе полиморфного превращения.

С помощью программы анализа изображений «Thixomet[®] Pro» были получены максимальные

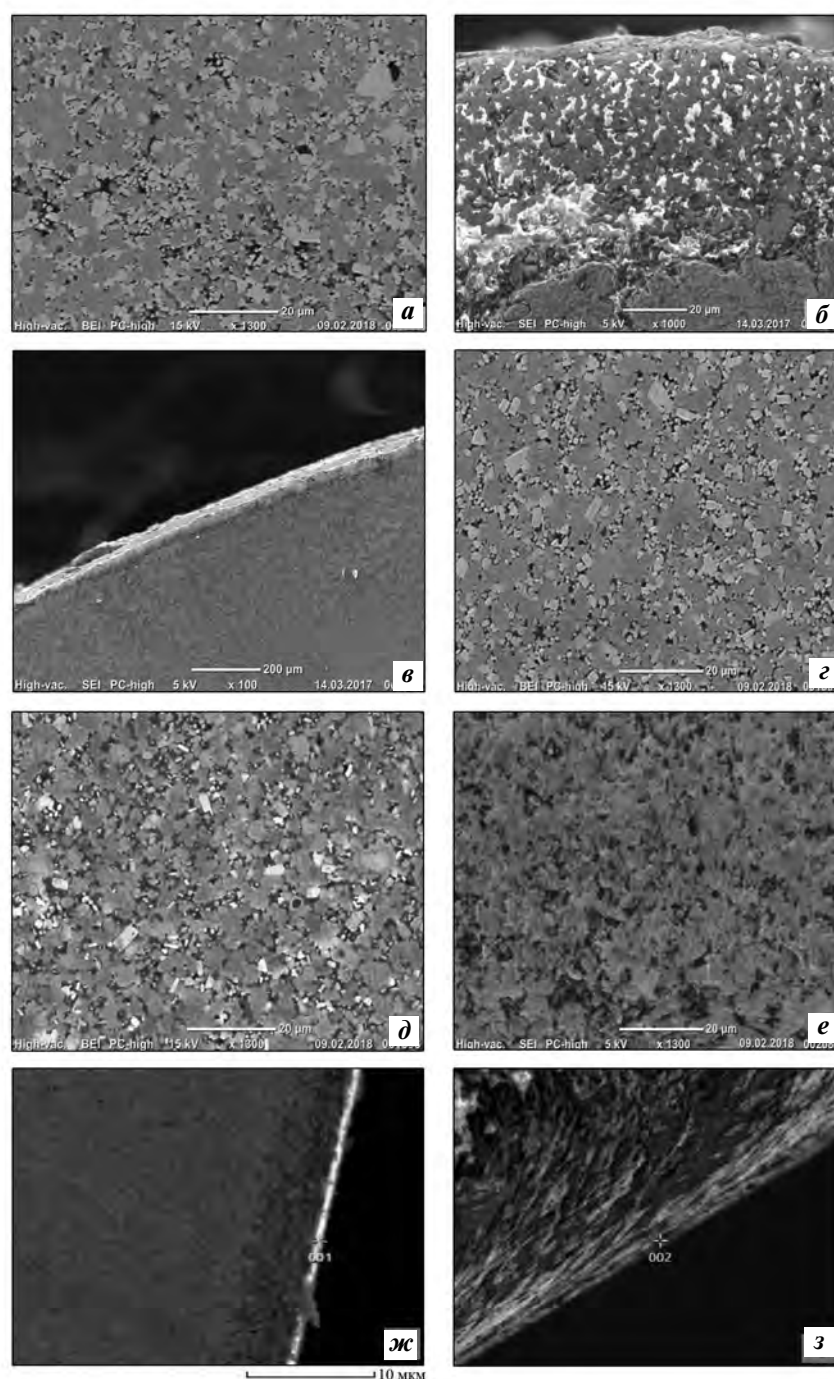


Рис. 2. Микроструктуры образцов твердых сплавов ВК6 и ВК15 после ТДН при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Глубина насыщения образцов составила 0,5–1,0 мм

а – исходный ВК6 ($\times 1300$), микротвердость $H_{\mu} = 1650\text{ Н/мм}^2$; **б** – после насыщения бурой B_4C ($\times 1000$), $H_{\mu} = 1727\text{ Н/мм}^2$;
в – насыщение ЖКС без активатора ($\times 100$), $H_{\mu} = 1727\text{ Н/мм}^2$; **г** – насыщение ЖКС с активатором NH_4Cl ($\times 1300$), $H_{\mu} = 1757\text{ Н/мм}^2$;
д – исходный ВК15 ($\times 1300$), $H_{\mu} = 1550\text{ Н/мм}^2$; **е** – насыщение ЖКС без активатора ($\times 1300$), $H_{\mu} = 1656\text{ Н/мм}^2$;
ж – насыщение CuO ($\times 1000$), $H_{\mu} = 1669\text{ Н/мм}^2$; **з** – насыщение ЖКС с активатором NH_4Cl ($\times 1000$), $H_{\mu} = 1629\text{ Н/мм}^2$

Fig. 2. Microstructures of VK6 and VK15 hard alloy samples after thermodiffusion saturation at $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sample saturation depth was 0.5–1.0 mm

a – initial VK6 ($\times 1300$), microhardness $H_{\mu} = 1650\text{ N/mm}^2$; **б** – after B_4C borax saturation ($\times 1000$), $H_{\mu} = 1727\text{ N/mm}^2$;
в – yellow blood salt saturation without activator ($\times 100$), $H_{\mu} = 1727\text{ N/mm}^2$; **г** – yellow blood salt saturation with activator NH_4Cl ($\times 1300$), $H_{\mu} = 1757\text{ N/mm}^2$;
д – initial VK15 ($\times 1300$), $H_{\mu} = 1550\text{ N/mm}^2$; **е** – yellow blood salt saturation without activator ($\times 1300$), $H_{\mu} = 1656\text{ N/mm}^2$;
ж – CuO saturation ($\times 1000$), $H_{\mu} = 1669\text{ N/mm}^2$; **з** – yellow blood salt saturation with NH_4Cl activator ($\times 1000$), $H_{\mu} = 1629\text{ N/mm}^2$

Таблица 2. Максимальный размер частиц карбида вольфрама в структуре образца ВК6

Table 2. Maximum tungsten carbide particle size in VK6 sample structure

Образец	Параметры частиц карбида вольфрама		
	Площадь, мкм ²	Длина, мкм	Максимальный диаметр, мкм
Исходный	358	21,7	26,3
После насыщения ЖКС без активатора	71,9	17,5	18,7
После насыщения ЖКС с активатором NH ₄ Cl	231	34,7	34,9

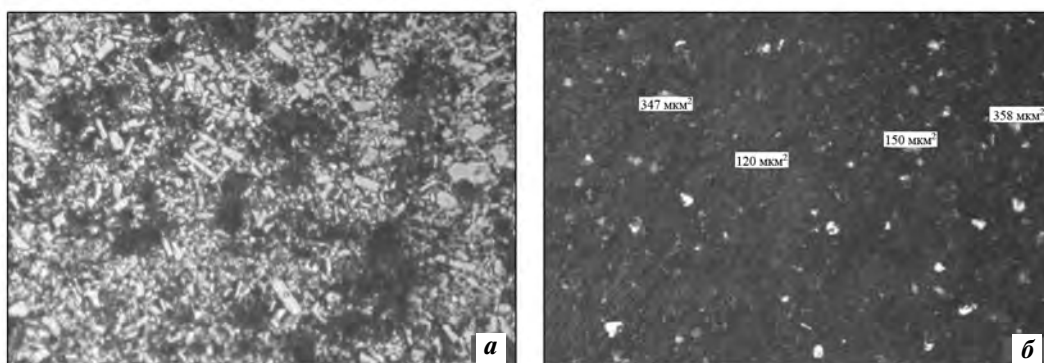


Рис. 3. Площадь карбидов вольфрама твердого сплава ВК6 после ТДН по режиму: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ при $t = 900^\circ\text{C}$

a – внешний вид карбидов вольфрама в исходном образце ($\times 500$); *б* – площадь карбидов после ТДН ($\times 100$)

Fig. 3. Surface area of VK6 hard alloy tungsten carbides after thermodiffusion saturation in the following mode: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ at $t = 900^\circ\text{C}$

a – appearance of tungsten carbides in initial sample ($\times 500$); *б* – surface area of carbides after thermodiffusion saturation ($\times 100$)

размеры частиц карбида вольфрама (табл. 2) твердого сплава ВК6 до и после ТДН по режиму: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ при $t = 900^\circ\text{C}$.

Определена площадь карбидов вольфрама в образцах ВК6 (рис. 3).

Анализ данных, представленных в табл. 2, показал, что площадь частиц карбида вольфрама твердого сплава ВК6 после ТДН без активатора сократилась на 80 %, с активатором — на 35 %, максимальный диаметр после ТДН без активатора уменьшился на 28 %, а с активатором — увеличился на 32 %.

На гистограммах, полученных в ходе исследований, определено, что минимальный размер площади частиц карбидов вольфрама в образцах сплавов после ТДН уменьшился в 100 раз, а максимальный размер частиц карбида вольфрама увеличился в 5 раз, что свидетельствует о процессе измельчения карбидных частиц.

Для определения износа при резании выполняли 1 проход, после чего фиксировали износ по зад-

ней ($h_{з.п}$) и передней ($h_{п.п}$) поверхностям пластин сплава (табл. 3).

В опытах 3–12 (см. табл. 3) увеличение прочности на изгиб составляет от 13,6 до 57 % в сравнении с исходным состоянием. Твердость повышается незначительно — до 5 %. Износ при резании уменьшается в 4 раза.

Зависимость между напряжением при изгибе и относительной продольной деформацией для твердых сплавов ВК6 и ВК15 до и после ТДН представлена на рис. 4. Ее анализ свидетельствует об увеличении модуля нормальной упругости после ТДН.

Стойкость образцов при испытании резанием повышается до 4 раз. Нельзя сделать однозначный вывод по стойкостным испытаниям точением, так как наблюдается большой разброс величины износа даже на одинаково обработанных образцах. В дальнейших стойкостных испытаниях рекомендуется увеличить число проходов, поскольку износ после 1-го прохода зачастую незначителен и

Таблица 3. Данные по стойкостным испытаниям твердосплавных образцов

Table 3. Wear resistance test results for hard-alloy samples

Опыт	Марка сплава	Режим ТДН		Твердость, HV	Предел прочности на изгиб $\sigma_{изг}$, МПа	Износ при резании, мм	
		Среда	t , °C			$h_{п.п}$	$h_{з.п}$
1	ВК6 _{исх}			1600	1359	0,25	0,25
2	ВК15 _{исх}			1521	1817	0,28	0,26
3	ВК6 ₁	$Al_2O_3 + NH_4Cl + B_4C$	900	1638	1918	0,10	0,08
	ВК6 ₂				1920	0,14	0,08
4	ВК6 ₁	$Al_2O_3 + K_4(Fe(CN)_6)$	900	1648	2798	0,12	0,1
	ВК6 ₂				2800	0,15	0,1
5	ВК6 ₁	$Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$	900	1680	2703	Скол	Скол
	ВК6 ₂				2700	0,1	0,12
6	ВК6	$Al_2O_3 + K_4(Fe(CN)_6) + TiC$	900	1621	2996	0,18	0,14
7	ВК6	$Al_2O_3 + NH_4Cl + B_4C$	1100	1650	3041	0,04	0,06
8	ВК6	$Al_2O_3 + K_4(Fe(CN)_6) + TiC$	1100	1621	2582	0,16	0,08
9	ВК6	$Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$	1100	1621	3121	0,12	0,1
10	ВК15 ₁	$Al_2O_3 + K_4(Fe(CN)_6)$	900	1590	2411	0,144	0,12
	ВК15 ₂				2420	0,16	0,1
11	ВК15 ₁	$Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$	900	1595	2320	0,11	0,12
	ВК15 ₂				2325	0,1	0,12
12	ВК15 ₁	$Al_2O_3 + NH_4Cl + CuO$	900	1540	2104	0,16	0,13
	ВК15 ₂				2110	0,12	0,17

Примечание. В опытах 3–5 и 10–12 измерения выполняли для двух образцов (1 и 2 в индексе).

может быть связан с дефектным поверхностным слоем.

Значения микротвердости на образцах твердых сплавов ВК6 и ВК15 после ТДН выше, чем в их исходном состоянии. Лучшей средой ТДН, при которой повышаются эксплуатационные характеристики твердых сплавов ВК6 и ВК15 в 4 раза, оказалась шихта $Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$ при температурном режиме 900 °C.

Для выявления общей тенденции упрочнения твердых сплавов и обоснованного выбора оптимального режима ТДН был проведен фрактографический анализ изломов образцов до и после ТДН. Фрактографии изломов, полученные на электронном микроскопе при увеличениях 1000 и 3000, представлены на рис. 5 и 6.

Анализ фрактографий изломов показывает, что с увеличением температуры ТДН характер

излома практически не меняется (хрупкий излом проходит по границам зерен), однако наблюдается уменьшение размеров межзеренных фасеток из-за наличия хрупких выделений частиц карбида вольфрама.

После проведения рентгеноструктурного анализа образцов твердых сплавов ВК6 и ВК15 до и после ТДН сопоставляли теоретические дифракционные углы θ , полученные на дифрактограмме, и определяли соответствующие индексы Миллера (hkl). Интенсивность дифракционных линий пропорциональна количеству фазы в сплаве, т.е. чем больше интенсивность, тем большее количество структурной составляющей отмечается в сплаве. Минимальное распознаваемое содержание Со — 3 %. Линии Со малоинтенсивные, а линии WC и W_2C — более интенсивные. Получено фактическое расположение линий (фазовый анализ) (табл. 4).

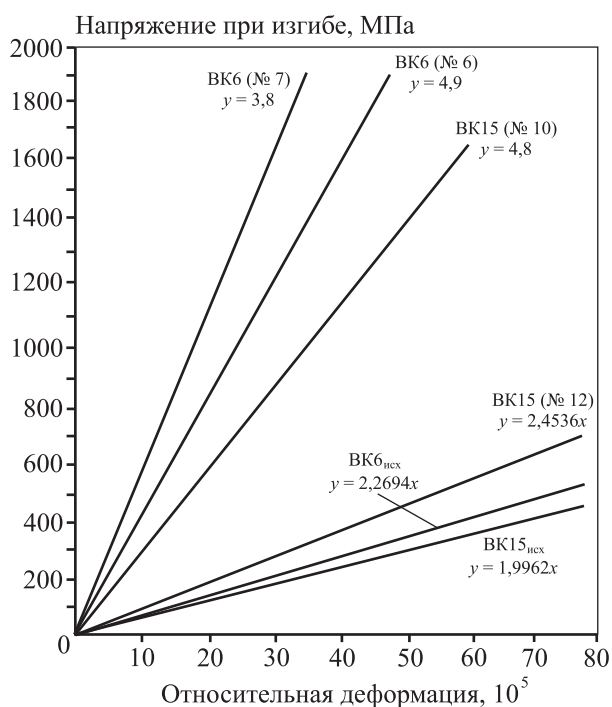


Рис. 4. Зависимость между напряжением при изгибе и относительной продольной деформацией образцов изучаемых твердых сплавов до и после ТДН

Номера образцов соответствуют обозначениям опытов в табл. 3

Fig. 4. Dependences between flexural stress and relative longitudinal deformation of samples from hard alloys investigated before and after thermodiffusion saturation

Sample numbers correspond to experiment designations in Table 3

Из табл. 4 видно, что после ТДН твердого сплава ВК6 все линии (hkl) смещаются в сторону больших углов. В табл. 5 приведены данные об изменении внутризеренной структуры карбида вольфрама в сплаве ВК6 после ТДН по режиму, обеспечиваю-

Таблица 4. Интенсивность линий рентгеновского спектра для твердого сплава ВК6

Table 4. Intensity of Raman spectrum lines for VK6 hard alloy

Линии (hkl)	Фаза	2 θ , град	
		Исходное состояние	После ТДН (режим $Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$, $t = 900^\circ C$)
(100)	WC	44,17	44,42
(101)	W ₂ C	52,00	52,21
(100)	Co	54,08	54,17
(101)	Co	60,67	60,88
(110)	W ₂ C	77,63	77,92
(110)	WC	95,80	96,17
(200)	W ₂ C	95,45	95,52
(111)	WC	95,83	96,19
(110)	Co	101,68	102,25

щему минимальный износ образцов при испытаниях резанием.

Рентгенографический анализ показал, что при ТДН с использованием активатора у образцов ВК6 и ВК15 изменяется структура карбида вольфрама. Термодиффузионное насыщение мало изменило положение линий (100), (101), (110) карбидов вольфрама по сравнению с исходным состоянием и, следовательно, сумму главных напряжений. Наблюдается увеличение периода решетки кобальта. Можно предположить, что идет дополнительное растворение WC в кобальте. В образцах, обработанных по режиму: $Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$ при $t = 900^\circ C$, происходит уменьшение блоков мозаики WC и рост микродеформаций решетки (см. табл. 5). Таким образом, при ТДН твердых сплавов

Таблица 5. Результаты рентгеноструктурного анализа твердого сплава ВК6

Table 5. Results of VK6 hard alloy X-ray diffraction analysis

Состояние образца	Фазовый состав	Период решетки a , нм	Размер блоков мозаики D , 10^{-7} м	Величина микродеформации $\Delta a/a \cdot 10^3$	Плотность дислокации ρ , 10^{-15} м^{-3}
Исходное	WC	0,29	0,54	2,11	1,47
	Co	0,2514	0,38	3,98	2,15
После ТДН ($Al_2O_3 + NH_4Cl + K_4(Fe(CN)_6)$ при $t = 900^\circ C$)	WC	0,602	0,36	4,37	2,77
	W ₂ C	0,58	0,30	4,21	2,85
	Co	0,3604	0,26	6,36	5,56

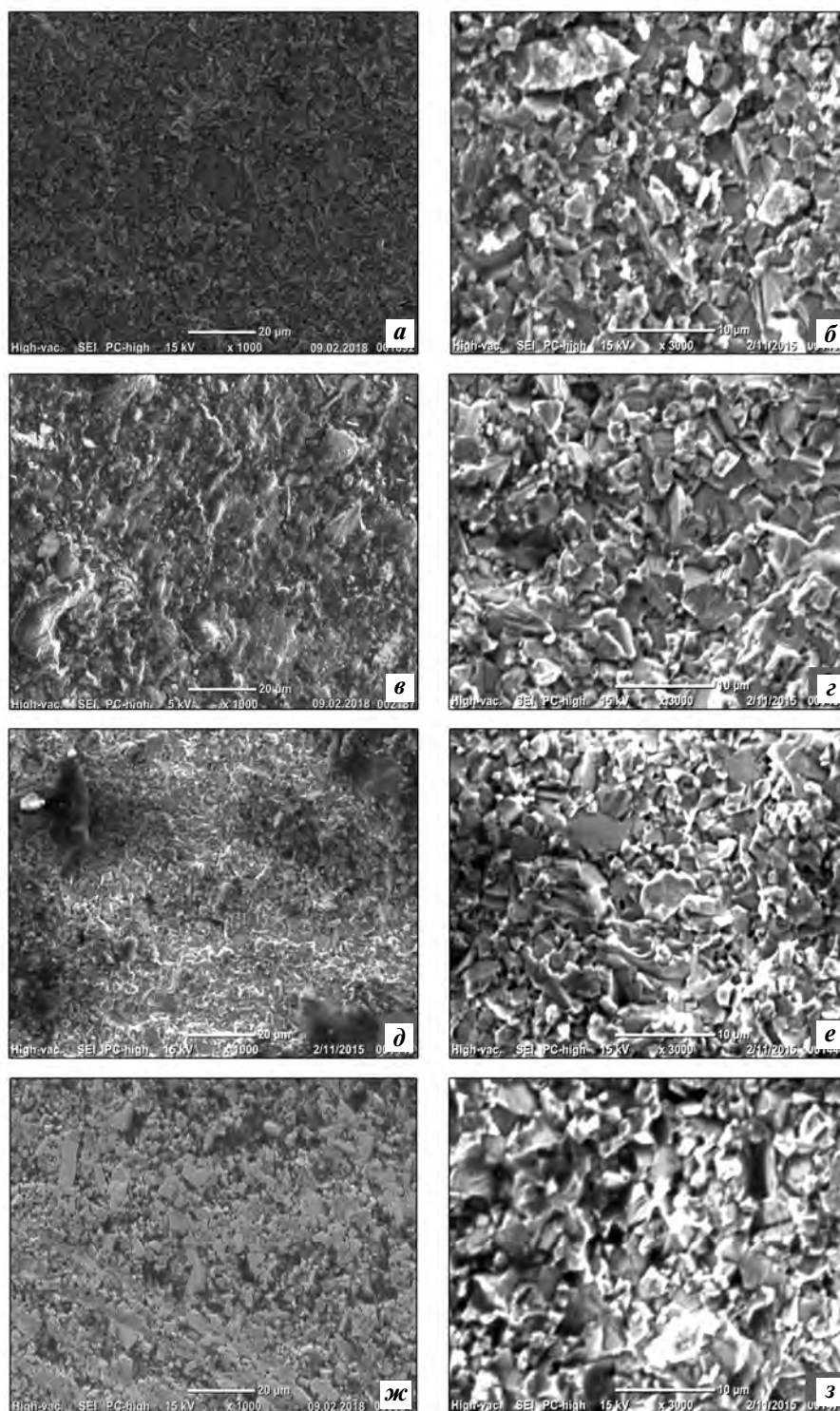


Рис. 5. Фрактографии изломов твердого сплава ВК6

a–г – насыщение $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ при $t = 900^\circ\text{C}$ (*a, б*) и 1100°C (*в, г*)

д–з – насыщение $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3\text{Cl} + \text{B}_4\text{C}$ при 900°C (*д, е*) и 1100°C (*ж, з*)

Слева – увеличение $1000\times$, справа – $3000\times$

Fig. 5. Fractographs of VK6 hard alloy fractures

a–г – $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ saturation at $t = 900^\circ\text{C}$ (*a, б*) and 1100°C (*в, г*)

д–з – $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3\text{Cl} + \text{B}_4\text{C}$ saturation at 900°C (*д, е*) and 1100°C (*ж, з*)

$1000\times$ magnification is shown on the left, $3000\times$ magnification is shown on the right

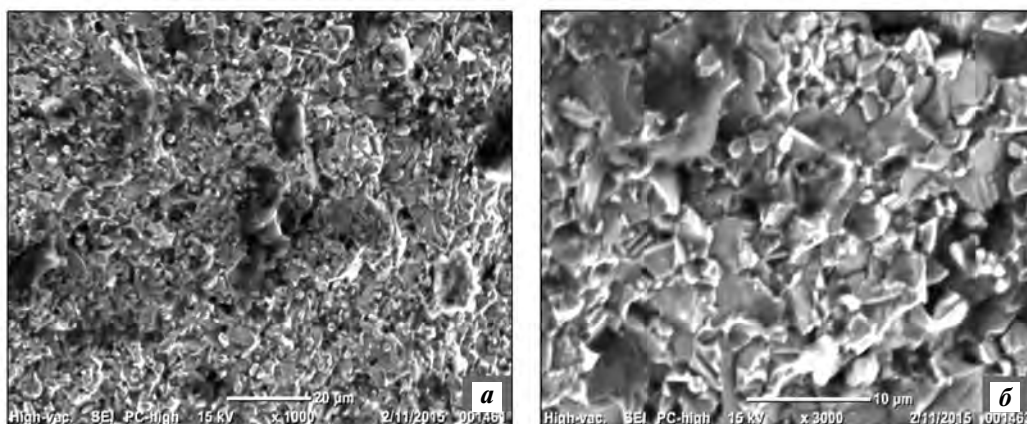


Рис. 6. Фрактография излома твердого сплава ВК15

a – 1000 $\times$; *б* – 3000 $\times$

Режим ТДН: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ при $t = 900^\circ\text{C}$

Fig. 6. Fractographs of VK15 hard alloy fracture

a – 1000 $\times$; *б* – 3000 $\times$

Thermodiffusion saturation mode: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ at $t = 900^\circ\text{C}$

ВК6 и ВК15 осуществляется их упрочнение, которое выражается в дроблении блоков мозаики в зернах WC, росте микродеформаций решетки и изменении свойств кобальтовой связующей. То есть эти факторы влияют на эксплуатационные характеристики твердых сплавов (твердость, прочность и износ при резании).

В результате ТДН твердых сплавов без активатора имеют место дополнительное растворение карбидов вольфрама в кобальте (WC в Co) и изменение периода решетки.

В целом процесс ТДН твердых сплавов группы ВК дает повышение эксплуатационных свойств, но требуются дальнейшие углубленные исследования по подбору температурных режимов.

Заключение

В результате проведенной работы по термодиффузионному насыщению поверхности образцов (штабиков) твердых сплавов ВК6 и ВК15 установлено, что после ТДН по сравнению с исходным состоянием:

- твердость изделий увеличилась незначительно (до 5 %);
- значения микротвердости на образцах стали выше;
- прочностные свойства изделий возросли до 57 %;
- стойкость при испытаниях резанием повысилась до 2 раз;

— глубина диффузионного слоя с повышением температуры ТДН с 900 до 1100 $^\circ\text{C}$ для твердых сплавов ВК6 увеличилась, а его эксплуатационные характеристики возросли за счет меньшего количества пор, включений и разрывов в поверхностном слое, что можно объяснить повышением интенсивности диффузии различных соединений (хлорида аммония, гексацианоферрата калия, оксида меди, карбида титана) с активаторами и без них и перераспределением примесей в процессе полиморфного превращения.

Фрактографический анализ изломов образцов до и после ТДН показал, что с увеличением температуры ТДН происходит уменьшение размеров частиц карбида вольфрама в изломе.

Площадь частиц карбида вольфрама твердого сплава ВК6 после ТДН без активатора снизилась на 80 %, с активатором — на 35 %, максимальный диаметр после ТДН без активатора уменьшился на 28 %, а с активатором — увеличился на 32 %. Из данных полученных гистограмм установлено, что минимальный размер площади частиц карбидов вольфрама после ТДН уменьшился в 100 раз, а максимальный размер частиц карбида вольфрама увеличился в 5 раз, что соответствует процессу измельчения карбидных частиц;

Установлено, что наиболее оптимальной насыщающей средой является шихта $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$, а наиболее благоприятным температурным режимом — $t = 900^\circ\text{C}$; в результате этого

эксплуатационные характеристики твердых сплавов ВК6 и ВК15 повышаются в 2 раза.

В настоящее время проводятся промышленные испытания изделий из твердых сплавов после ТДН в ООО «Технология» (г. Оренбург), по завершении которых будут выданы рекомендации по внедрению термодиффузионной обработки изделий из твердых сплавов при подготовке режущего инструмента.

Литература/References

1. Zhang Li, Wang Yuan-Jie, Yu Xian-Wang, Chen Shu, Xiong Xiang-Jin. Crack propagation characteristic and toughness of functionally graded WC—CO cemented carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. No. 4. P. 295—300.
2. Colovcan V.T. Some analytical consequences of experiment data on properties of WC—Co hard metals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. No. 4. P. 301—305.
3. Guo Zhixing, Xiong Ji, Yang Mei, Jiang Cijin. WC—TiC—Ni cemented carbide with enhanced properties. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 465. No. 1-2. P. 157—162.
4. Креймер Г.С. Прочность твердых сплавов. М.: Металлургия, 1971.
Kreimer G.S. Strength of hard alloys. Moscow: Metallurgiya, 1971 (In Russ.).
5. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2001.
Panov V.S., Chuvilin A.M. Technology and properties of sintered hard alloys and their products. Moscow: MISIS, 2001 (In Russ.).
6. Bock H., Hoffman H., Blumenauer H. Mechanische Eigenschaften von Wolframkarbid-Kobalt legierungen. *Technik.* 1976. Bd. 31. No. 1. S. 47—51.
7. Gurland J. The fracture strength of sintered WC—Co alloys in relation to composition and particle spacing. *Trans. Met. Soc. AIME.* 1963. Vol. 227. No. 1. P. 28—43.
8. Suzuki H., Hayashi K. Strength of WC—Co cemented carbides in relation to their fracture sources. *Planseeber. Pulverment.* 1975. Vol. 23. No. 1. P. 24—36.
9. Tokova L.V., Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sidorenko D.A., Andreev V.A. Features of the influence of ZrO₂ and WC nanodispersed additives on the properties of metal matrix composite. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 2. P. 186—190.
10. Богодухов С.И. Материаловедение. М.: Машиностроение, 2015.
Bogodukhov S.I. Materialovedenie. Moscow: Mashinostroyeniye, 2015 (In Russ.).
11. Бондаренко В.А. Обеспечение качества и улучшение характеристик режущих инструментов. М.: Машиностроение, 2000.
Bondarenko V.A. Quality assurance and improvement of characteristics of cutting tools. Moscow: Mashinostroyeniye, 2000 (In Russ.).
12. Либенсон Г.А. Процессы порошковой металлургии. М.: Изд-во МИСиС, 2001. Т. 1.
Libenson G.A. Powder metallurgy processes. Moscow: MISIS, 2001. Vol. 1 (In Russ.).
13. Kim C.S., Massa T.P., Rohrer G.S. Modeling the relationship between microstructural features and the strength of WC—Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. Vol. 24 (1) P. 89—100.
14. Yamamoto T., Ikuhara Y., Watanabe T., Shirase F. High resolution microscopy study in Cr₃C₂-doped WC—Co. *J. Mater. Sci.* 2001. No. 36. P. 3885—3890.
15. Jaensson B.O. Die untersuchung von Verformungserscheinungen in hochfeste WC—Co Legierungen mit Hilfe eines neuen lokalisierungsverfahrens für die Abdruckelektronenmikroskopie. *Pract. Metallogr.* 1972. Bd. 9. No. 11. S. 624—641.
16. Богодухов С.И. Определение модуля упругости различных материалов с применением средств тензометрии. *Вестн. Оренб. гос. ун-та.* 2014. No. 4. С. 289—295.
Bogodukhov S.I. Determination of modulus of elasticity of various materials by means of strain gauges. *Vestnik Orenburgskogo gos. un-ta.* 2014. No. 4. P. 289—295 (In Russ.).
17. Третьяков В.И. Металлокерамические твердые сплавы. М.: Металлургиздат, 1962.
Tret'yakov V.I. Nitriding of refractory metals. Moscow: Metallurgizdat, 1962 (In Russ.).
18. Редченко Д.С., Попов А.Ю. Способ обработки сверхтвердых материалов: Пат. 2440229 (РФ). 2012.
Redchenko D.S., Popov A.Yu. Method for processing superhard materials: Pat. 2440229 (RF). 2012 (In Russ.).
19. Соколов А.Г. Способ обработки твердосплавного инструмента: Пат. 2509173 (РФ). 2014.
Sokolov A.G. Method for machining carbide tools: Pat. 2509173 (RF). 2014 (In Russ.).
20. Чеховой А.Н., Бельков О.В., Прокопова Т.И. Способ химико-термической обработки изделий из твердого сплава и стали: Пат. 2231573 (РФ). 2004.
Chekhovoi A.N., Bel'kov O.V., Prokopova T.I. Method of chemical-thermal treatment of products from hard alloy and steel: Pat. 2231573 (RF). 2004 (In Russ.).
21. Осолкова Т.Н., Будовских Е.А. Способ поверхностного упрочнения вольфрамокобальтового твердосплавного инструмента: Пат. 2398046 (РФ). 2010.
Oskolkova T.N., Budovskikh E.A. Method for surface hardening of wolframocobalt hard alloy: Pat. 2398046 (RF). 2010 (In Russ.).
22. Хиндрик Э. Пластина с покрытием для режущего инструмента для обточки сталей: Пат. 2536014 (РФ). 2014.
Hindrik E. Plate with a coating for cutting tools for turning steels: Pat. 2536014 (RF). 2014 (In Russ.).
23. Кабанов А.В., Федоров С.В., Вислагузов А.А., Павлов М.Д. Способ упрочнения изделий из твердых сплавов: Пат. 2501865 (РФ). 2013.
Kabanov A.V., Fedorov S.V., Vislaguzov A.A., Pavlov M.D. Method of hardening of products from hard alloys: Pat. 2501865 (RF). 2013 (In Russ.).