

УДК 621.785:[546.27+546.76+546.82]

## ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЕЧЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ W-CO МАТЕРИАЛОВ ОДНОВРЕМЕННЫМ ДИФфуЗИОННЫМ НАСЫЩЕНИЕМ БОРОМ, ХРОМОМ И ТИТАНОМ

<sup>1,2</sup>Гурьев А.М., <sup>2</sup>Гурьев М.А., <sup>3</sup>Иванов С.Г., <sup>1</sup>Мэй Шунчи

<sup>1</sup>Уханьский текстильный университет, Ухань, e-mail: gurievam@mail.ru;

<sup>2</sup>ФБГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Барнаул;

<sup>3</sup>ООО «Технологии упрочнения», Барнаул

Боридные слои, полученные диффузионным борированием, значительно повышают износостойкость, теплостойкость и коррозионную стойкость. Однако у боридных слоев есть и недостаток – их высокая хрупкость, ограничивающая их более широкое распространение. Эта проблема может быть решена путем создания многокомпонентных покрытий на основе бора: борохромированием, боротитанированием и т.д. Введение второго и последующих компонентов в покрытие позволяет не только снизить хрупкость боридного слоя, но также несколько ускорить процесс насыщения и повысить служебные свойства. Проведены исследования по повышению износостойкости вольфрамкобальтовых композиционных материалов типа VK8, T5K10 методом комплексного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном. Представлены результаты диффузионного упрочнения спеченных керамических материалов VK8 и T5K10. Толщина диффузионного покрытия на этих материалах, устанавливаемая металлографически, достигает 17–20 мкм, тогда как протяженность измененного слоя, измеренная диурометрически, достигает 70–90 мкм. Средняя микротвердость упрочненного слоя при этом составляет 1965 HV<sub>0,1</sub> для VK8 и 3150 HV<sub>0,1</sub> для материала T5K10. Согласно данным производственных испытаний, стойкость упрочненных диффузионным бор-хром-титанированием съёмных резовых пластин из VK8 на операции фрезерования литой стали оказалась в 1,8–2,1 раза выше стойкости неупрочненных.

**Ключевые слова:** борирование, химико-термическая обработка, поверхностное упрочнение

## INCREASING OPERATING CHARACTERISTICS SANDWICHED CERAMIC W-CO MATERIALS SIMULTANEOUS DIFFUSION SATURATION OF BORON, CHROME AND TITANIUM

<sup>1,2</sup>Gurev A.M., <sup>2</sup>Gurev M.A., <sup>3</sup>Ivanov S.G., <sup>1</sup>Mei Shunqi

<sup>1</sup>Wuhan Textile University, Wuhan, China, e-mail: gurievam@mail.ru;

<sup>2</sup>Altai State Technical University after I.I. Polzunov, Barnaul;

<sup>3</sup>Hardening Technologies, Barnaul

The Boridny layers received by diffusive borating considerably increases wear resistance, heat resistance and corrosion resistance. However boridny layers have also a shortcoming – their high fragility limiting their wider circulation. This problem can be solved by creation of multicomponent coverings on the basis of a pine forest: borokhromirovaniye, borotitanirovaniye, etc. Introduction of the second and the subsequent components in a covering allows not only to reduce fragility of a boridny layer, but also to accelerate process of saturation a little and to increase office properties. Studies have been to increase the wear resistance of tungsten-cobalt composite materials of the VK8, T5K10 type by the method of complex diffusion saturation with boron, chromium and titanium. Presented the results of diffusion hardening of sintered ceramic materials VK8 and T5K10. The thickness of the diffusion coating on these materials, installed metallographically reaches 17-20 microns, whereas the extent of the altered layer, measured dyurometrically reaches 70-90 microns, the average microhardness of the hardened layer is 1965 HV<sub>0,1</sub> for VK8 and 3150 HV<sub>0,1</sub> for material T5K10. According to the data of the production tests, the resistance of the removable incisal plates from VK8 hardened by diffusion of boron, chromium and titanium on the milling operation of cast steel was 1.8-2.1 times higher than the strength of the unreinforced ones.

**Keywords:** borating, chemical-thermal treatment, surface hardening

Проблема повышения ресурса работы и эксплуатационных характеристик режущего инструмента решается преимущественно производством дорогих объемнолегированных сталей либо заменой сталей на спеченные металлокерамические материалы, преимущественно WC-Co. Однако все большее распространение начинают приобретать и способы поверхностного легирования – нанесение различных покрытий.

Одним из наиболее простых и распространенных способов нанесения покрытий

является химико-термическая обработка (ХТО) [1], это диффузионный способ – когда деталь подвергают высокотемпературной выдержке в диффузионно-активной среде. Данный способ позволяет получать практически весь спектр известных на сегодняшний день диффузионных покрытий и даже такие покрытия, получить которые другими способами либо невозможно, либо значительно дороже. Например: цементация, азотирование, силицирование, борирование, хромирование, борохромирование, бороти-

танирование и др. [2, 3]. Широко используемая традиционная ХТО требует большого расхода электроэнергии в связи с длительностью высокотемпературных диффузионных процессов, хотя и повышает износостойкость инструмента, а это приводит к повышению стоимости изделия. Одним из наиболее перспективных методов ХТО является диффузионное борирование [4, 5], которому принадлежит лидерство в повышении таких свойств материалов, как износостойкость, теплостойкость и твердость поверхности [4, 6]. Ряд исследований воздействия насыщающих сред в виде обмазок при ХТО показал, что использование соединений бора с хромом в качестве добавки к карбиду бора значительно увеличивает срок службы деталей машин и инструмента [7, 8]. Борирование, хромирование, титанирование и совмещенные процессы (борохромирование, боротитанирование и борвольфрамирование) эффективнее, чем традиционно используемые цементация, азотирование и др., практически по всем параметрам свойств поверхностных слоев материала [9–11]. Боридные слои на сталях отличаются высокой износостойкостью, хромирование придает жаростойкость, а комбинированные покрытия совмещают в себе исходные свойства однокомпонентных. Работоспособность борохромированных слоев почти в два раза выше, чем борированных [9]. Однако известные методы получения таких упрочняющих покрытий несовершенны и достаточно трудоемки.

Процессы многокомпонентного насыщения позволяют сформировать многофазную структуру поверхностного слоя, обладающего комплексом полезных свойств [10, 12]. В ряде случаев ХТО является единственно возможным способом получения требуемых эксплуатационных свойств не только поверхности, но и изделия в целом [3, 12]. Более того, химико-термической обработкой можно получать такое сочетание свойств упрочненного изделия, которое другими методами получить невозможно [13, 14]. В этом случае ХТО можно рассматривать не как определенную операцию изготовления детали, а как метод получения принципиально нового конструкционного материала. Многокомпонентное насыщение разными элементами или насыщение ими наружной и внутренней поверхности изделия дает возможность создавать многослойные композиционные материалы с уникальными свойствами [15].

Следует отметить, что боридные слои, полученные диффузионным борированием, значительно (в 5–30 раз) повышают износ-

стойкость упрочненных изделий, их теплостойкость (в 1,5–2 раза), а также и коррозионную стойкость [4, 6]. Однако у боридных слоев есть существенный недостаток – их высокая хрупкость, ограничивающая их более широкое распространение [4, 11].

Данная проблема может быть решена путем создания многокомпонентных покрытий на основе бора: борохромированием, боротитанированием и т.д. [9, 10].

Введение второго и последующих компонентов в покрытие позволяет не только снизить хрупкость боридного слоя, но также несколько ускорить процесс насыщения и повысить служебные свойства [3, 7, 14].

Цель исследования: изучение микроструктуры и физико-механических свойств упрочненных методами многокомпонентного диффузионного насыщения поверхностей печенных керамических материалов из порошковой смеси, содержащей бор, хром и титан.

### Материалы и методы исследования

В качестве насыщающей среды использовали самозащитную порошковую смесь, насыщение вели в камерной печи типа СНОЛ, оборудованной ПИД-контроллером «Термодат 16Е-3». Температура и время насыщения соответственно выбраны равными 1050 °С и 1,5 ч в соответствии с рекомендациями [7, 10]. Часть образцов после насыщения извлекали из контейнера и подвергали закалке в масле непосредственно с температуры насыщения (время нахождения образца на воздухе не превышало 2 с), другую часть охлаждали вместе с контейнером до комнатной температуры, после чего распаковывали.

Микроструктуру материалов и диффузионных покрытий изучали на поперечных шлифах. Также измеряли толщину диффузионных покрытий, микротвердость диффузионных покрытий и основного материала. Подготовку для исследования методами оптической, электронной и сканирующей микроскопии осуществляли с помощью прецизионного отрезного станка MICRACUT–201. Далее образцы для оптической микроскопии запрессовывали в бакелитовый компаунд с помощью автоматического программируемого пресса METAPRESS, после чего осуществляли шлифовку на автоматическом шлифовально-полировальном станке DIGIPREP. Шлифование поверхностей проводили вначале на алмазных шлифовальных кругах MAGNETO I 54 grid и далее – на дисках MAGNETO II с зернистостью 18 grid. В качестве смазочно-охлаждающей жидкости использовали воду. Полировку осуществляли на полировочных кругах с периодической подачей алмазной суспензии зернистостью 9, 6, 3, 1 мкм. На окончательном этапе осуществляли электролитическую полировку в электролите следующего состава: фосфорная кислота – 45 мас. %, серная кислота – 55 мас. %, уротропин – 10 г/л раствора. Рабочая температура раствора – 60–70 °С, плотность тока – 25–50 А/дм<sup>2</sup>.

Травление приготовленных шлифов осуществляли следующими реактивами:

– 5% спиртовой раствор йода: позволяет идентифицировать боридные фазы (высокобористая фаза

FeV не травится, оставаясь светлой, низкобористая фаза Fe<sub>2</sub>B окрашивается в темный цвет);

– 5% спиртовой раствор азотной кислоты («Ниталь») – выявление общей микроструктуры, идентификация фазового состава боридных покрытий и основного материала;

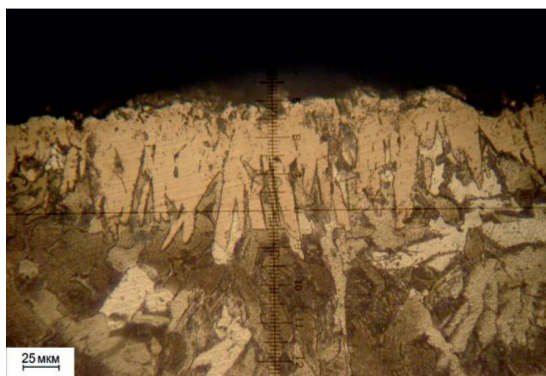
– пересыщенный водный раствор пикрата натрия – идентификация боридных фаз. Высокобористая фаза окрашивалась в темный цвет, а низкобористая – в светлый.

### Результаты исследования и их обсуждение

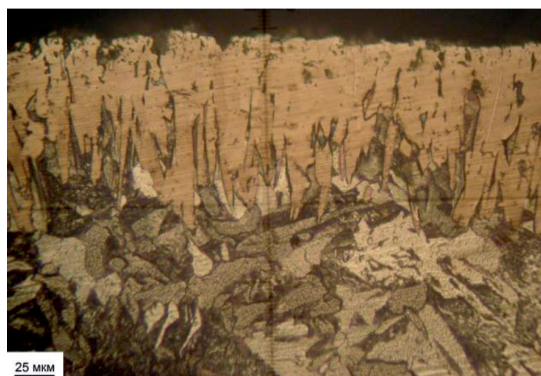
По результатам исследований установлено, что толщина диффузионных покрытий на образцах, не подвергавшихся закалке, в среднем в 1,15 раза превышает толщину диффузионных покрытий на закаленных образцах. Твердость основного материала на закаленных и незакаленных образцах ВК8 соответственно составила 1740 и 1470 HV<sub>0,1</sub>. Средняя микротвердость диффузионных покрытий на закаленных и незакаленных образцах ВК8 – соответственно

3400 HV<sub>0,1</sub> и 2750 HV<sub>0,1</sub>. Толщина диффузионного слоя на закаленных образцах составила порядка 12 мкм. Имелись следы скола и выкрашивания диффузионного слоя. Толщина диффузионного слоя на образцах, не подвергавшихся закалке, составила порядка 17 мкм, следов скола и выкрашивания диффузионного слоя не обнаружено. Характерной для боридов игольчатой микроструктуры покрытия также не обнаружено. Согласно данным производственных испытаний, стойкость упрочненных диффузионным бор-хром-титанированием съёмных резовых пластин из ВК8 на операции фрезерования литой стали оказалась в 1,8–2,1 раза выше стойкости неупрочненных.

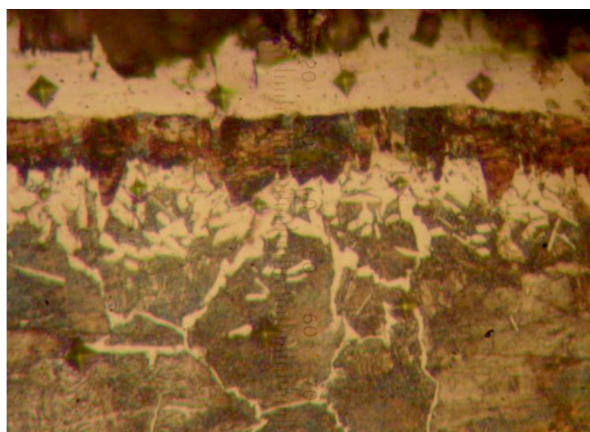
Как видно из рис. 2 и 3, диффузионное покрытие на металлографическом шлифе явно выделяется только в случае диффузионного насыщения ВК8 (рис. 3), тогда как в случае материала Т5К10 (рис. 2) явно выраженных различий структур диффузионного покрытия и основы не наблюдается.



а)

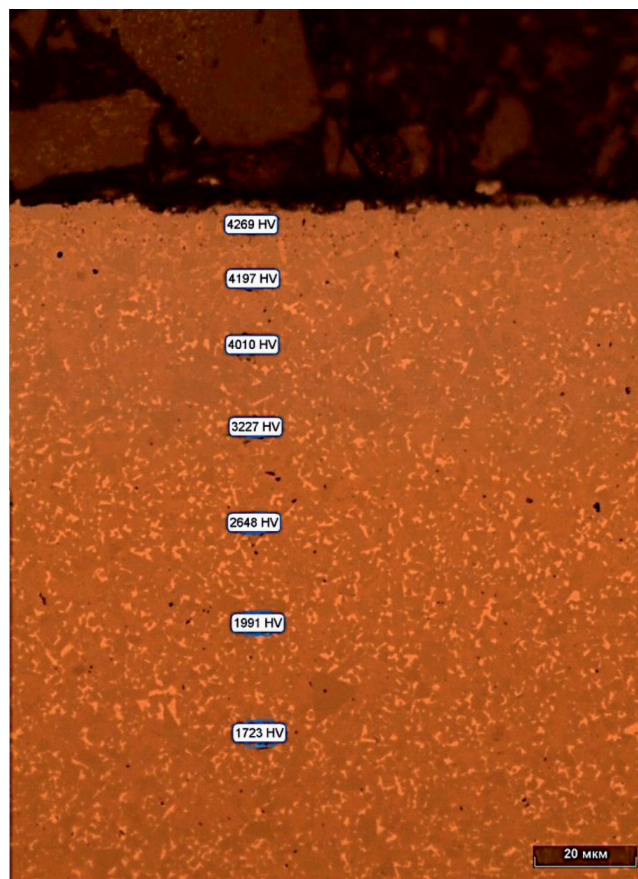


б)

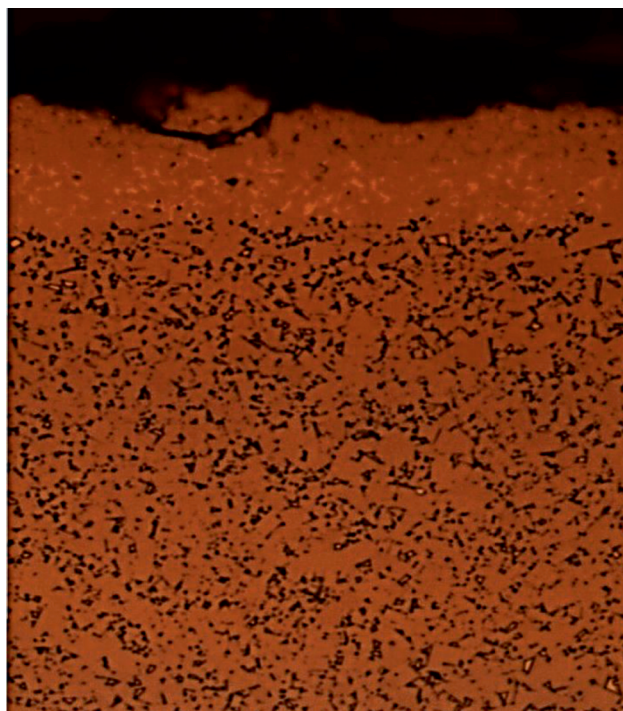


в (x400)

Рис. 1. Микроструктура диффузионного слоя на стали Ст3: а) боровольфрамирование, б) борирование, в) боротитанирование стали 45



*Рис. 2. Микроструктура диффузионного покрытия на спеченном материале T5K10 с распределением микротвердости по сечению покрытия*



*Рис. 3. Микроструктура диффузионного покрытия на спеченном материале BK8*

Таблица 1

Распределение микротвердости диффузионного комплексного бор-хром-титанового покрытия на керамическом материале Т5К10

№ отпечатка	Минимальная диагональ	Максимальная диагональ	Средняя диагональ	HV (100 г)	Расстояние, мкм
	1	4,47	4,48	4,48	4269
2	4,56	4,56	4,56	4197	10,7
3	4,77	4,75	4,76	4010	23,7
4	5,88	5,9	5,89	3227	39,9
5	6,95	6,99	6,97	2648	58,7
6	9,26	9,28	9,27	1991	78,6
7	10,41	10,45	10,43	1723	100
Среднее значение	–	–	–	3152	
Глубина слоя, мкм	97,2				

Таблица 2

Распределение микротвердости диффузионного комплексного бор-хром-титанового покрытия на керамическом материале ВК8

№ отпечатка	Минимальная диагональ	Максимальная диагональ	Средняя диагональ	HV(100 г)	Расстояние, мкм
	1	8,54	8,91	8,73	2435
2	9,64	9,76	9,7	1971	16,6
3	9,64	9,79	9,71	1966	30,1
4	9,76	9,76	9,76	1946	52,8
5	10	10	10	1845	61,6
6	9,89	10,2	10	1845	84,8
7	10,3	10,3	10,3	1745	93,5
Среднее значение	–	–	–	1965	
Глубина слоя, мкм	76,5				

Борированные пластины из материала Т5К10 упрочняли без закалки, так как добавки карбида титана значительно повышают как твердость материала, так и его хрупкость. Поэтому во избежание растрескивания образцов при закалке вследствие термических напряжений, от операции закалки решено было отказаться.

Результаты дюрOMETрического анализа распределения микротвердости диффузионных бор-хром-титановых покрытий на материалах Т5К10 и ВК8 представлены в табл. 1 и 2.

### Выводы

1. Проведенные исследования показали возможность упрочнения спеченных керамических материалов ВК8 и Т5К10 методами многокомпонентного диффузионного насыщения из порошковой смеси, содержащей бор, хром и титан.

2. Толщина слоя диффузионного покрытия на этих материалах, устанавливаемая металлографическим методом, составляет

17–20 мкм, тогда как протяженность измененного слоя, измеренная дюрOMETрическим методом, достигает 70–90 мкм.

3. Средняя микротвердость упрочненного слоя при этом составляет 1965 HV<sub>0,1</sub> для ВК8 и 3152 HV<sub>0,1</sub> для материала Т5К10.

4. По данным производственных испытаний, стойкость упрочненных диффузионным бор-хром-титанированием съёмных резовых пластин из ВК8 на операции фрезерования литой стали оказалась в 1,8–2,1 раза выше стойкости неупрочненных.

### Список литературы

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: справочник // Под ред. Л.С. Ляховича. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
2. Бельский Е.И., Ситкевич М.В., Понкратин Е.И., Стефанович В.А. Химико-термическая обработка инструментальных материалов. Минск: Наука и техника, 1986. 247 с.
3. Matsushita M. Boronization and Carburization of Superplastic Stainless Steel and Titanium-Based Alloys. Materials 2011. Vol. 4. P. 1309–1320. DOI:10.3390/ma4071309.
4. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. М.: Металлургия, 1978. 239 с.

5. Sesen F.E., Ozgen O.S. A study on electrothermochemical boronizing of an if steel. *Sigma*. 2014. No 32. P. 334–347.
6. Кухарев Б.С., Фисенко С.П., Шабуня С.И. Диффузионные модели образования новых фаз при борировании железа. Минск: АНК «ИТМО им. А.В. Лыкова», 1992. 27 с.
7. Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Власова О.А. Интенсификация процессов химико-термической обработки металлов и сплавов // *Фундаментальные исследования*. 2008. № 8. С. 10.
8. Гурьев М.А., Гурьев А.М., Иванов А.Г., Иванов С.Г. Анализ влияния природы легирующих элементов в высоколегированных сталях на процессы комплексного многокомпонентного диффузионного борирования // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2010. № 5. С. 155–157.
9. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Старостенков М.Д., Иванова Т.Г., Левченко А.А. Особенности приготовления насыщающих смесей для диффузионного борохромирования // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2014. Т. 57. № 2. С. 116–118.
10. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Иванов А.Г., Лыгденов Б.Д., Земляков С.А., Долгоров А.А. Структура и свойства упрочненных бором и бором совместно с титаном поверхности штамповых сталей 5ХНВ и 5Х2НМВФ // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2010. Т. 7. № 1. С. 27–31.
11. Gurev A.M., Ivanov S.G., Gurev M.A., Chernykh E.V., Ivanova T.G. Chemicothermal treatment of tool materials. *Steel in Translation*. 2015. Т. 45. № 8. P. 555–558.
12. Guriev A.M., Ivanov S.G., Guriev M.A. Comparison of the microstructure of boron-based diffusion coatings obtained from different pastes // *Письма о материалах*. 2014. Т. 4. № 4 (16). С. 257–260.
13. Ivanov S.G., Guriev M.A., Loginova M.V., Guriev A.M., Deev V.B. Boriding of titanium OT4 from powder saturating media. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2017. Т. 58. № 3. P. 244–249.
14. Biplab Sarma. Accelerated kinetics and mechanism of growth of boride layers on titanium under isothermal and cycling diffusion. Dissertation of doctor of Philosophy. University of Utah. May 2011. 167 p.
15. ASM Handbook, Volume 4, Heat Treating. 1991 by ASM International Handbook Committee. Printed in the United States of America. 2173 p.