

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный индустриальный университет»

На правах рукописи



Осколкова Татьяна Николаевна

**РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ
ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ
ТВЁРДЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНОГО
УПРОЧНЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ И
ОБЪЁМНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и
сплавов

Диссертация
на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:
д.ф.-м.н., профессор
Глезер Александр Маркович

Новокузнецк, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
1 Современное состояние научной проблемы и постановка задач исследования.....	18
1.1 Области применения карбидовольфрамовых твёрдых сплавов.....	18
1.1.1 Твёрдые сплавы $WC-Co$ для обработки металлов давлением.....	18
1.1.2 Твёрдые сплавы $WC-Co$ для бурения горных пород.....	19
1.1.3 Твёрдые сплавы $WC-Co$ для обработки металлов резанием.....	21
1.2 Процессы, протекающие в $WC-Co$ твёрдых сплавах после спекания и при эксплуатации.....	23
1.3 Технологические методы повышения работоспособности спечённых твёрдых сплавов на основе карбида вольфрама.....	33
1.3.1 Легирование кобальтовой связки в твёрдых сплавах.....	33
1.3.2 Термическая обработка твёрдых сплавов группы ВК.....	38
1.3.3 Использование покрытий на твёрдых сплавах группы ВК.....	45
1.3.4 Высокоэнергетическое воздействие на карбидовольфрамовые твёрдые сплавы.....	54
1.3.5 Использование нанотехнологий при изготовлении твёрдых сплавов и покрытий.....	61
1.4 Выводы и постановка задач исследования.....	71
2 Развитие теоретических основ технологий упрочнения карбидовольфрамовых твёрдых сплавов.....	74
2.1 Закалка твёрдых сплавов в водополимерных средах	74
2.2 Обоснование выбора технологии нанесения покрытия состава $TiN + ZrN$ на карбидовольфрамовых твёрдых сплавах.....	78

2.3 Получение карбидовольфрамового твёрдого сплава с градиентной структурой способом электроэрозионного упрочнения легированием	86
2.4 Упрочнение поверхности карбидовольфрамового твёрдого сплава способом электровзрывного легирования.....	90
2.5 Математическая модель изменения температуры твёрдосплавных пластин при электровзрывной обработке поверхности.....	99
2.5.1 Обоснование выбора модели.....	99
2.5.2 Постановка и решение математической задачи модели	101
2.5.3 Пример численной реализации решения задачи	105
2.5.4 Анализ результатов экспериментов импульсной плазменной обработки твёрдосплавных пластин по разработанной модели.....	108
2.6 Выводы.....	113
3 Изучение влияния термической обработки на структуру и свойства карбидовольфрамовых твёрдых сплавов	115
3.1 Общая характеристика водополимерных сред для термической обработки твёрдых сплавов.....	115
3.2 Изучение охлаждающей способности водополимерных растворов...	118
3.3 Изучение структуры и свойств твёрдого сплава после закалки в водополимерных жидкостях.....	124
3.4 Выводы.....	137
4 Исследование структуры и свойств износостойких покрытий на карбидовольфрамовых твёрдых сплавах.....	139
4.1 Исследование структуры и свойств ионно-плазменного $TiN+ZrN$ износостойкого покрытия на $WC-Co$ твёрдых сплавах.....	139
4.2 Исследование структуры и свойств твёрдого сплава BK10KC после электроэрозионного упрочнения легированием.....	154
4.3 Выводы.....	165

5 Исследование структуры и свойств упрочнённой поверхности карбидовольфрамового твёрдого сплава после однокомпонентного электро- взрывного легирования.....	167
5.1 Исследование структуры и свойств упрочнённой углеродом поверх- ности твёрдого сплава ВК10КС после электровзрывной обработки	167
5.2 Исследование структуры и свойств упрочнённой алюминием поверх- ности твёрдого сплава ВК10КС после электровзрывной обработки.....	181
5.3 Исследование структуры и свойств упрочнённой титаном поверхно- сти твёрдого сплава ВК10КС после электровзрывной обработки	194
5.4 Выводы	207
6 Исследование структуры и свойств упрочнённой поверхности твёр- дого сплава ВК10КС после многокомпонентного электровзрывного ле- гирования	210
6.1 Исследование структуры и свойств поверхности твёрдого сплава ВК10КС после многокомпонентной электровзрывной обработки с карби- дом кремния	210
6.2 Исследование структуры и свойств поверхности твёрдого сплава ВК10КС после многокомпонентной электровзрывной обработки с бором ...	226
6.3 Выводы	241
7 Промышленное внедрение упрочняющих технологий для карбидо- вольфрамовых твёрдых сплавов.....	244
7.1 Внедрение упрочняющих технологий для штампового инструмента из карбидовольфрамовых твёрдых сплавов.....	246
7.2 Внедрение упрочняющих технологий для режущего инструмента из карбидовольфрамовых твёрдых сплавов.....	248
7.3 Применение упрочняющих технологий для бурового и горно- режущего инструмента из карбидовольфрамовых твёрдых сплавов.....	250
7.4 Использование упрочняющих технологий в учебном процессе.....	253

Основные результаты и выводы по работе.....	254
Список литературы.....	259
Приложения.....	296

Введение

Актуальность работы.

Развитие машиностроения, горнодобывающей и деревообрабатывающей промышленности в нашей стране связано с применением спечённых карбидовольфрамовых твёрдых сплавов, которые широко используют в качестве инструментальных материалов. В 2000 г. в мире, исключая Китай, выпущено 30 000 т твёрдых сплавов, из них более 12000 т – субмикронных (с величиной зерна 1,2 мкм). В настоящее время в мире насчитывается более 230 фирм, производящих твёрдые сплавы, из них около 30 крупных с объёмом производства более 100 т.

Сплавы $WC-Co$ – наиболее прочные из известных спечённых твёрдых сплавов, но не всегда удовлетворяют требованиям по эксплуатационной стойкости. В общей массе амортизированного инструмента износ и поломки твёрдосплавных элементов составляет 80 – 90 %, поэтому одним из перспективных направлений совершенствования твёрдых сплавов является повышение износостойкости при сохранении вязкости. Именно сочетание таких свойств обеспечивает долговечность любого инструмента, воспринимающего нагрузки высокой интенсивности при механической обработке, штамповке, бурении горных пород и т.д.

В этой связи повышение износостойкости карбидовольфрамовых твёрдых сплавов посредством создания многокомпонентных покрытий с использованием концентрированных потоков энергии, которые рассматриваются в данной работе, является актуальной научно-практической задачей. Формирование износостойких поверхностных слоёв твёрдых сплавов группы ВК будет способствовать повышению эксплуатационных характеристик различного инструмента, производительности труда, экономии дефицитного сырья – вольфрама и кобальта.

Степень разработанности темы исследования.

Большой резерв повышения износостойкости и эксплуатационной стойкости твёрдосплавных изделий заключается в применении поверхностных методов упрочнения с использованием различных покрытий, обработки поверх-

ности импульсным лазерным лучом, модифицирования поверхности твёрдого сплава мощными ионными пучками и т.д. Значительный объем результатов теоретических и экспериментальных исследований при данных обработках получен и в наибольшей степени описан в трудах отечественных (И.С. Яреско, А.С. Верещака, В.П. Табаков, К.Н. Полещенко, С.И. Богодухов, Г.Е. Ремнёв, В.А. Тарбоков, С.Ф. Гнусов, А.Н. Иванов и т.д.) и зарубежных специалистов (L. Shourong, Y. Katsuhito, G. Kulander). Проведенный анализ состояния проблемы повышения эксплуатационных свойств карбидовольфрамовых твёрдых сплавов позволяют заключить, что недостаточно изученным остаётся вопрос о закономерностях изменения структуры и свойств поверхностных слоёв твёрдых сплавов группы ВК при импульсном плазменном воздействии. Получение новых представлений и установление этих закономерностей позволит прогнозировать механические свойства твёрдых сплавов.

Работа выполнена в соответствии с перечнем критических технологий Российской Федерации от 2011 г. «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов» и приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники Российской Федерации от 2011 г. «Индустрия наносистем», основными задачами Государственной программы «Развитие науки и технологий» на 2013 – 2020 годы. Разработки проводились в соответствии с Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» («Обоснование выбора оптимальных режимов легирования, модифицирования стали и сплавов с использованием нанотехнологий и термомеханического упрочнения проката с целью формирования наноструктурного состояния поверхности для повышения механических свойств») П 332 от 28.07.2009, ГК № 01200906185; гранта в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.1531.2014/К («Развитие теории и совершенствование процессов сварки и упрочнения сталей и твёрдых сплавов на основе формирования наноструктурных сварных швов и покрытий с заданными физико-механическими свойствами для повышения надёжности и долговечности инструментов, деталей, узлов и механиз-

мов»); гранта ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» («Термическая обработка металлов и сплавов») от 01.04.2008, № 4.24/8.

Цель: Повышение износостойкости карбидовольфрамовых твердых сплавов для бурового, горно-режущего, штампового и металлорежущего инструментов на основе технологий поверхностного упрочнения концентрированными потоками энергии и объемной термической обработки.

Основные задачи исследования.

1. Развитие теоретических основ повышения износостойкости карбидовольфрамовых твердых сплавов для бурового, горно-режущего, штампового и металлорежущего инструментов на основе технологий объемного и поверхностного упрочнения посредством термической обработки в водополимерных средах и воздействия на поверхность концентрированных потоков энергии.

2. Установление закономерностей изменения структуры и свойств твердого сплава ВК10КС при термической обработке в полимерных средах ПК-М, Бреокс Термо А, Термовит М.

3. Научное обоснование закономерностей и механизма структурообразования сверхтвердых ионно-плазменных $TiN+ZrN$ покрытий на карбидовольфрамовых твердых сплавах и их влияние на механические свойства.

4. Установление механизма формирования структуры и фазового состава поверхностного слоя, полученного способом электроэрозионного упрочнения легированием (ЭЭУЛ) в твердосплавных пластинах, состоящих из сплава ВК10КС (основа) и ВК6-ОМ (поверхностный слой).

5. Исследование структурно-фазового состояния и свойств поверхностных слоёв на сплаве ВК10КС, сформированных в неравновесных условиях однокомпонентного (с применением проводников из углерода, алюминия, титана) и многокомпонентного (с дополнительным введением карбида кремния и бора) электровзрывного легирования (ЭВЛ) при различных режимах энергетического воздействия.

6. Совершенствование технологического процесса объемной термической обработки карбидовольфрамовых твердых сплавов на основе применения водополимерных закалочных сред.

7. Разработка на основе обобщения результатов теоретических и экспериментальных исследований технологий поверхностного упрочнения карбидовольфрамовых твердых сплавов для бурового, горно-режущего, штампового и металлорежущего инструментов с применением концентрированных потоков энергии.

8. Внедрение результатов теоретических и экспериментальных исследований в практику производства бурового, горно-режущего, металлорежущего и штампового инструмента с целью повышения его эксплуатационной стойкости и износостойкости, а также в учебный процесс при подготовке аспирантов по направлению подготовки 22.06.01 – Технологии материалов.

Методология и методы исследований.

Экспериментальные исследования проводились с использованием оптической металлографии (микроскопы *OLIMPUS – GX 50*), растровой электронной микроскопии (микроскопы «*Philips XL-30*», «*Philips SEM 515*», оснащённый микроанализатором *EDAX Genesis*), электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп *EVO 50 XVP* фирмы *Carl Zeiss*, просвечивающий электронный микроскоп марки *Tecnai 20 G2 TWIN* фирмы *FEI* (Нидерланды) с ускоряющим напряжением 200 кВ), рентгенографии (рентгеновского дифрактометра ДРОН 2,0 с железным K_{α} -излучением), метода оценки нанотвёрдости (прибор «*Nano Hardness Tester*» фирмы *CSEM*), метода оценки микротвёрдости (прибор ПМТ-3), метода оценки износостойкости (высокотемпературный трибометр «*PC-Operated High Temperature Tribometer*» фирмы *CSEM*), метода оценки шероховатости (установка «*Micro Measure 3D station*» фирмы *CSEM*), метода оценки адгезионных свойств ионно-плазменного (Ti, Zr)N покрытия (установка *Micro Scratch Tester*), метода оценки предела прочности при поперечном изгибе по ГОСТ 20019–74 (электрохимическая универсальная система *Instron 3369*), метода оценки твёрдости (твёрдомер *Wolpert Group* марки

Model 600 MRD). Исследование теплового состояния твердосплавных пластин при ЭВЛ проводилось с применением детерминированной математической модели.

Научная новизна.

1. Дано научное обоснование механизма и закономерностей структурообразования сверхтвёрдых ионно-плазменных $TiN+ZrN$ покрытий на карбидовольфрамовых твёрдых сплавах ВК10КС и ВК8. Установлено, что дополнительное легирование цирконием ионно-плазменного покрытия TiN приводит к повышению нанотвёрдости на 23 %, модуля Юнга на 67 %, снижению коэффициента трения по сравнению с исходным (спечённым) состоянием твёрдого сплава в 5,9 раз.

2. Установлен механизм формирования структуры и фазового состава двухслойных твёрдосплавных пластин (поверхностный слой ВК6-ОМ + основа ВК10КС), полученных способом ЭЭУЛ. Научно обосновано, что повышение износостойкости твёрдосплавных пластин связано с образованием на их поверхности карбидов дивольфрама W_2C , характеризующихся более высокой твёрдостью и износостойкостью, по сравнению с монокарбидами вольфрама WC .

3. Создана новая номограмма для разработки режимов электроэрозионного упрочнения легированием карбидовольфрамовых твёрдых сплавов с регламентированными параметрами поверхностного слоя.

4. Получены новые научные данные о структурно-фазовых состояниях и свойствах поверхностных слоёв на сплаве ВК10КС, сформированных в неравновесных условиях одно- и многокомпонентного электровзрывного легирования при различных режимах энергетического воздействия. Установлено, что наибольший эффект упрочнения поверхности твёрдого сплава наблюдается при использовании высокоэнергетического ($6,0 \text{ ГВт/м}^2$) режима обработки при всех взрывааемых проводниках и связан с измельчением структурных составляющих в поверхностных слоях и формированием высокотвёрдых фаз, состоящих из элементов основного материала и взрывааемых проводников – W_2C , TiC , Al_2O_3 ,

SiC, Ti₂B. Максимальный эффект упрочнения поверхности твёрдого сплава наблюдается при однокомпонентном ЭВЛ титаном, а при многокомпонентном – титаном с бором.

5. На основе математического моделирования исследованы теплофизические процессы в твердосплавных пластинах при ЭВЛ. Получены новые количественные данные о влиянии параметров энергетического воздействия на тепловое состояние твердосплавных пластин, градиенты изменения температуры. Доказано, что формирование упрочненного поверхностного слоя происходит в неравновесных условиях, определяющих его свойства и фазовый состав.

6. Установлены закономерности формирования структуры твёрдого сплава ВК10КС при термической обработке в водополимерных средах ПК-М, Бреокс Термо А, Термовит М, обусловленные частичным растворением карбидов вольфрама WC и уменьшением их размеров, дополнительным растворением вольфрама и углерода в кобальтовой связующей с ГЦК решёткой и ее стабилизацией.

Теоретическая и практическая значимость работы.

На основе полученных результатов теоретических и экспериментальных исследований разработан комплекс технологических решений для упрочнения карбидовольфрамовых твёрдых сплавов, обеспечивающих повышение поверхностной твёрдости до $20000 \div 38500$ МПа, предела прочности на изгиб на 10 %, снижение коэффициента трения в $2 \div 6$ раз. Полученные результаты предназначены для практического применения при разработке упрочняющих технологий бурового, горно-режущего, штампового инструмента, а также инструмента для механической обработки специальных сталей и цветных сплавов, в частности:

1. Разработана технология закалки карбидовольфрамового твёрдого сплава ВК10КС в водополимерных средах ПК-М, Бреокс Термо А, Термовит М, позволяющая повысить срок службы бурового, горно-режущего и штампового инструмента, оснащённого данным сплавом (способ закалки твёрдого сплава патент РФ 229426; способ закалки твёрдого сплава на основе карбида вольфра-

ма патент РФ 2355513; способ закалки твёрдого сплава патент РФ 2356693; способ закалки твёрдого сплава на основе карбида вольфрама патент РФ 2392342).

2. Получено сверхтвёрдое ионно-плазменное $TiN+ZrN$ покрытие на карбидовольфрамовых твёрдых сплавах ВК10КС и ВК8 с нанотвёрдостью $38000 \div 38500$ МПа и повышенной износостойкостью с коэффициентом трения $\mu = 0,07$, в 5,9 раз меньшим по сравнению с исходным состоянием.

3. На основе применения способа ЭЭУЛ разработана технология и произведена опытная партия твёрдосплавных пластин, состоящих из сплава ВК10КС (основа) и ВК6-ОМ (поверхностный слой) (способ получения изделия из многослойного твёрдого сплава на основе карбида вольфрама патент РФ 2401720).

4. Разработана новая технология упрочнения поверхности карбидовольфрамового твёрдого сплава ВК10КС при однокомпонентном ЭВЛ углеродом, алюминием и титаном в высокоэнергетическом режиме, при которой поверхностная твёрдость возрастает в $2 \div 2,5$ раза (способ поверхностного упрочнения вольфрамокобальтового твёрдосплавного инструмента патент РФ 2398046; способ поверхностной обработки вольфрамокобальтового твёрдосплавного инструмента патент РФ 2405061).

5. Разработана новая технология упрочнения поверхности карбидовольфрамового твёрдого сплава ВК10КС при многокомпонентном ЭВЛ углеродом, алюминием и титаном совместно с порошками карбида кремния, бора, позволяющая снизить коэффициент трения в $2 \div 4$ раза (способ упрочнения поверхности вольфрамокобальтового твёрдосплавного инструмента патент РФ 2413792; способ упрочнения поверхности твёрдосплавного инструмента на основе карбида вольфрама патент РФ 2430194).

6. Результаты исследований внедрены на ООО «Технокомплекс-НК» (г. Новокузнецк), ФГУП «НПЦ газотурбостроения «Салют» – филиал «Омское моторостроительное объединение им. П.И. Баранова», ООО «Механообработка» (г. Прокопьевск).

7. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе в Сибирском государственном индустриальном университете при подготовке аспирантов по направлению подготовки 22.06.01 – Технологии материалов.

Внедрение результатов работы в производство подтверждается соответствующими актами и справками о внедрении.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты критического анализа, выявленные приоритетные направления создания новых и совершенствования существующих технологических процессов поверхностной и объемной термоупрочняющей обработки карбидовольфрамовых твёрдых сплавов, применяемых для производства штампового, металлорежущего, бурового и горно-режущего инструментов.

2. Результаты экспериментальных исследований структуры и свойств закалённого в водополимерных растворах ПК-М, Бреокс Термо А, Термовит М карбидовольфрамового твёрдого сплава ВК10КС.

3. Закономерности структурообразования ионно-плазменных $TiN+ZrN$ покрытий на карбидовольфрамовых твёрдых сплавах ВК10КС и ВК8. Результаты исследований влияния циркония в составе ионно-плазменных $TiN+ZrN$ покрытий на их свойства.

4. Механизма формирования структуры и фазового состава поверхностного слоя из сплава ВК6-ОМ, полученного способом электроэрозионного упрочнения легированием (ЭЭУЛ) в твёрдосплавных пластинах, состоящих из сплава ВК10КС.

5. Результаты математического моделирования и выявленные закономерности теплофизических процессов, происходящих в твёрдосплавных пластинах при ЭВЛ.

6. Результаты исследования структурно-фазового состояния и свойств поверхностных слоёв на сплаве ВК10КС, сформированных в неравновесных условиях одно- и многокомпонентного ЭВЛ при различных режимах низко- и высокоэнергетического воздействия.

7. Технологии упрочнения карбидовольфрамового твёрдого сплава ВК10КС: на основе применения способа ЭЭУЛ; при однокомпонентном ЭВЛ титаном; при многокомпонентном ЭВЛ титаном с бором.

8. Результаты промышленных испытаний штампового, металлорежущего, бурового и горно-режущего инструментов, оснащенных карбидовольфрамовыми твердыми сплавами после применения разработанных упрочняющих технологий.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует паспорту научной специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» по п. 2 «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях, п. 3 «Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества и характера распределения дефектов кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов», п. 4 «Теоретические и экспериментальные исследования термических, термоупругих, термопластических, термохимических, термомагнитных, радиационных, акустических и других воздействий изменения структурного состояния и свойств металлов и сплавов», п. 6 «Разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов объемной и поверхностной термической, химико-термической, термомеханической и других видов обработок, связанных с термическим воздействием, а также специализированного оборудования».

Личный вклад автора заключается в постановке задач и проведении теоретических и экспериментальных исследований; обработке полученных результатов, анализе, обобщении, научном обосновании, формулировании выводов и рекомендаций, разработке и внедрении в производство результатов исследований.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и рекомендаций подтверждается большим объемом экспериментальных данных, полученным с использованием современных методов исследования в области металловедения; сопоставимостью экспериментальных данных с данными других исследователей; эффективностью предложенных технологических решений, подтвержденных результатами промышленных испытаний и внедрением в производство.

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: IV Международной научно-практической конференции «Современная металлургия начала нового тысячелетия» (Липецк, 2007); XXIX Российской школы, посвящённой 85-летию со дня рождения В.П. Макеева (Екатеринбург, 2009); 7 Международной конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (С-Петербург, 2009); V Международной научно-практической конференции «Прогрессивные технологии в современном машиностроении» (Пенза 2009); XVI Всероссийской научно-технической конференции «Современные промышленные технологии» (Нижний Новгород, 2009); VI Всероссийской научно-практической конференции «Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении» (Пенза, 2009); 8 Международной конференции «Высокие технологии, фундаментальные исследования, образование, промышленность» (С-Петербург, 2009); 1 Международной научной конференции «Размерные эффекты в наноструктурах и проблемы нанотехнологий» (Тамбов, 2009); 13 Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: технологии, управление, инновации, качество» (Новокузнецк, 2009); 5-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ 2010 (Москва, 2010); Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в машино- и приборостроении» (Омск, 2010); Международной научной конференции «Актуальные вопросы современной техники и технологии» (Липецк, 2010); Международной научно-

практической конференции «Фундаментальные проблемы и современные технологии в машиностроении» (Москва, 2010); VI Международной научно-практической конференции «Прогрессивные технологии в современном машиностроении» (Пенза, 2010); VI Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2010); 14 Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: технологии, управление, инновации, качество» (Новокузнецк, 2010); Международной научно-практической конференции «Новые технологии, инновации, изобретения» (Иркутск, 2010); Международной научной конференции «Технические науки и современное производство» (Париж, 2010); Международной научно-практической конференции «Техника и технологии: пути инновационного развития» (Курск, 2011); 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, 2011); Международной научной конференции «Современные наукоемкие технологии» (Доминиканская Республика, 2011); Международной научной конференции «Фундаментальные исследования» (Хорватия, 2011); Международной научной конференции «Новые технологии, инновации, изобретения» (Анталия, 2011); Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии металлургического производства», посвящённой 125-летию основания «Днепропетровского металлургического завода им. Г.И. Петровского» (Днепропетровск, 2012) (всего 25 научных конференций, в том числе 20 Международных конференций и 5 Всероссийских конференций).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 82 печатных работ, в том числе 3 монографии, 9 патентов РФ, 70 статей в журналах и сборниках статей, 25 из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов докторских диссертаций, 9 – в иностранных журналах, индексируемых в базе данных *Scopus* и *Web of Science*.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, приложений и изложена на 313 страницах машинописного текста, содержит 110 рисунков, 15 таблиц, список литературы из 330 наименований.

1 Современное состояние научной проблемы упрочнения карбидовольфрамовых твёрдых сплавов и постановка задач исследования

1.1 Области применения карбидовольфрамовых твёрдых сплавов

Карбидовольфрамовые твёрдые сплавы, благодаря своим физико-механическим свойствам (высокими значениями твёрдости, прочности, модуля упругости и т.д.), продолжают оставаться одним из основных инструментальных материалов при производстве бурового, режущего, волочильного и штампового инструментов, камер высокого давления при синтезе искусственных алмазов и т.д.

1.1.1 Твёрдые сплавы $WC-Co$ для обработки металлов давлением

В настоящее время для изготовления штампового инструмента, от которого требуется повышенная работа разрушения, используется карбидовольфрамовые особокрупнозернистые твёрдые сплавы группы КС со средним размером зерна WC -фазы $3 \div 6$ мкм. Так, например, согласно ГОСТ 3882 [1], твёрдые сплавы марок ВК10КС, ВК20КС получили применение при штамповке, посадке, вытяжке, обрезке легированных и специальных сталей и сплавов при ударных нагрузках малой и средней интенсивности. Установлено [2], что пластичность данных сплавов определяется не только содержанием кобальта и величиной зерна WC -фазы, но и свойствами самой карбидной фазы, зависящей от условий получения исходных порошков вольфрама и карбида вольфрама. Пластичность увеличивается с ростом температуры восстановления WO_3 и температуры карбидизации вольфрама. Увеличение температуры восстановления с $900\text{ }^{\circ}C$ до $1200\text{ }^{\circ}C$ приводит к росту показателей пластичности на $20 \div 30\%$, а повышение температуры карбидизации с $1450\text{ }^{\circ}C$ до $2200\text{ }^{\circ}C$ приводит к росту пластичности в $2 \div 3$ раза. Исследования в ФГУПС ВНИИТС [2] показали, что

причиной этого является получение более совершенной решётки карбида вольфрама без примесей (*Na*, *As*, *Ca* и др.), которые испаряются из решётки в процессе карбидизации.

Применение «высокотемпературного» карбида вольфрама повышает стойкость инструмента из твёрдого сплава в $2 \div 3$ раза по сравнению с обычной «низкотемпературной» технологией получения порошка вольфрама и карбида вольфрама. Увеличение стойкости сплавов связано с очень медленным накоплением дефектов типа субмикротрещин в процессе деформирования. Пластическая деформация твёрдого сплава сопровождается постепенно нарастающим разупрочнением, которое не столь стремительно, и причины которого не сводятся к простому макроскопическому трещинообразованию. В.А. Ивенсен с сотрудниками считают необходимым для оценки работоспособности сплава в условиях ударного нагружения наряду с твёрдостью, прочностью и пластичностью использовать ещё одну характеристику – интенсивность накопления деформационных дефектов в процессе пластической деформации. Ими установлен ряд из различных марок твёрдых сплавов по скорости накопления деформационных дефектов: К, КС, С, В, Ср, М, ОМ, где скорость увеличивается от сплавов группы К к сплавам группы ОМ [2].

1.1.2 Твёрдые сплавы WC–Co для бурения горных пород

Твёрдосплавный инструмент группы ВК-КС (ВК10КС, ВК15КС, ВК20КС) применяется при бурении шпуров и скважин, разрушении пород горно-режущим инструментом с использованием врубовых машин, выемочных комбайнов.

При ударно-поворотном бурении применяются долотчатые коронки с призматическими твёрдосплавными изделиями с клиновым породоразрушающим лезвием (рисунок 1.1) [2].

На основе существующего представления о механизме разрушения горных пород при ударно-поворотном бурении [3] авторы работы [4] рассмотрели

воздействие горной породы на отдельно взятую твёрдосплавную вставку, в результате которого во вставке возникают микро- и макроповреждения. В зависимости от энергии удара и длины ударника при внедрении коронки в породу на неё действует усилие от 0,06 до 0,20 МН при времени контакта от 50 до 150 мкс. За время прохождения ударной волны по мере внедрения вставки в забой происходит дробление и прессование частиц породы с увеличением сопротивления разрушению. В момент образования спрессованного ядра породы под действием усилий, направленных на вставку, в её рабочем слое возникают напряжения сжатия. При максимальном напряжении в зоне контакта в конце цикла нагружения происходит крупный скол породы с выходом на поверхность забоя. В этот момент, благодаря быстрому снятию нагрузки, упругие силы в рабочем слое вставки вызывают на её поверхности растягивающие напряжения. При последующих взаимодействиях вставки с породой эти напряжения возникают и исчезают (циклически) в объёме вставки. Кроме механических, в рабочем слое вставки возникают циклические термические напряжения. В момент соприкосновения вставки с породой по данным [5] температура поверхности вставки достигает $500 \div 600$ °С. С этой целью проводят интенсивное охлаждение рабочей поверхности вставки водой, затем снова следуют циклы нагрева и охлаждения, которые вызывают термические напряжения в рабочем слое.



Рисунок 1.1 – Долотчатая коронка для перфораторного бурения

При бурении происходит не только силовое взаимодействие твёрдосплавной вставки с породой, но и её износ. Механизм износа существенно отличается от ранее известных, применяемых к парам трения [6 – 8]. В период дробления породы и образования в дальнейшем спрессованного ядра под рабочей поверхностью твёрдосплавной вставки разрушаются кристаллы породы, острые кромки которых изнашивают твёрдый сплав. Дополнительный износ вставок происходит после разгрузки сжатой системы «ударник – штанга – коронка – порода», когда порода в результате «отдачи» инструмента отходит от забоя на величину, регулируемую усилием подачи. В этот момент совершается поворот коронки вокруг своей оси и смещение твёрдосплавных вставок по окружности. Если образовавшийся зазор между вставками и породой мал, вставки трутся о выступы и неровности на забое. Износ бурового инструмента существенно зависит от абразивных свойств породы и твёрдости сплава. Сетка микро-трещин на рабочей поверхности вставок наблюдается в том случае, когда интенсивность их образования выше, чем интенсивность износа.

Таким образом, образование дефектов на мезоуровне явилось результатом комплексного действия механических и термических напряжений, возникших в рабочем слое вставки, а также абразивного износа поверхности, контактирующей с породой.

Для выемочных комбайнов в качестве породоразрушающего инструмента используются вращающиеся резцы (рисунок 1.2), оснащённые твёрдосплавным изделием в виде «грибка» группы ВК-КС (ВК10КС, ВК15КС, ВК20КС) [2].

Ударные нагрузки при эксплуатации данных резцов более низкие по сравнению с ударно-поворотным бурением, а во много раз больше крутящий момент. В этой связи данные резцы в основном работают на износ.

1.1.3 Твёрдые сплавы $WC-Co$ для обработки металлов резанием

Карбидовольфрамовые твёрдые сплавы обычно используют при обработке металлов резанием с образованием короткой стружки (рисунок 1.3). Содерж-

жание кобальта в сплаве влияет на величину износа, который возрастает с увеличением количества связующей фазы и увеличением скорости обработки. Это вызвано изменением скорости диффузии, которая возникает с повышением температуры. При низкой скорости резания влияние температуры исключено, и минимальный износ наблюдается для сплавов с содержанием кобальта около $9 \div 10 \%$ [2].



Рисунок 1.2 – Резец для выемочных комбайнов



Рисунок 1.3 – Резцы для механической обработки

При низких температурах происходит в основном абразивный износ, в отличие от высоких температур резания, где износ сплавов протекает в основном под действием «приваривания» или «схватывания», происходящего вследствие диффузии между обрабатываемым материалом и материалом резца. В ре-

зультате чего от последнего отрываются и уносятся со стружкой отдельные частицы карбида вольфрама. При низких температурах абразивный износ происходит в первую очередь мягкой кобальтовой составляющей, что определяет стойкость резца. Оголяются карбидные зёрна ослабевает их связь с основной массой материала, что облегчает удаление карбидных зёрен и, тем самым, износ инструмента в целом увеличивается [9].

При более высокой температуре карбидовольфрамовый инструмент изнашивается из-за адгезии между режущим и обрабатываемым материалом. Карбид титана отличается низкой растворимостью в кобальте и железе по сравнению с карбидом вольфрама. Карбид титана в меньшей степени склонен к диффузии и поэтому даже при высоких температурах затрудняется его сваривание со стальной движущейся стружкой. Твёрдые сплавы, содержащие карбид титана, широко используются при резании стали с высокими скоростями, сопровождающимися высокими температурами резания [9]. Вместе с тем, существует мнение, что карбид титана снижает уровень внутренней связи элементов, что обуславливает снижение прочностных свойств при сжатии, изгибе, уменьшении вязкости твёрдого сплава в целом и самой режущей кромки [2].

1.2 Процессы, протекающие в WC-Co твёрдых сплавах после спекания и при эксплуатации

Механические свойства карбидовольфрамовых твёрдых сплавов определяются их микроструктурой, поэтому их оптимизация в зависимости от предназначения изделий требует чёткого представления о закономерных связях между микроструктурой и механическим поведением её элементов.

Исследования и расчёты, проводимые в работах [10, 11], показали, что прочность твёрдого сплава с полностью разделённой двухфазной структурой «твёрдые частицы – пластичная матрица» в 7 раз выше прочности твёрдого сплава, структура которого имеет непрерывный карбидный каркас.

Авторами работы [12] на основании экспериментальных результатов сделана попытка возможной корреляции сопротивления разрушению с такими параметрами микроструктуры как смежность, связность частиц карбида вольфрама в условиях контролируемого распространения трещины. Однако при попытке определить связь между этими параметрами микроструктуры и прочностью композита в целом возникают дополнительные трудности, обусловленные наличием в твёрдых сплавах остаточных напряжений, появляющихся из-за значительного различия в коэффициентах термического расширения фазовых составляющих. Изменение степени смежности карбидной фазы неизбежно ведёт к изменению характера напряжённо-деформированного состояния, формирующегося в твёрдых сплавах в процессе охлаждения после спекания. Степень влияния смежности карбида вольфрама S_{WC-WC} на напряжённо-деформированное состояние твёрдых сплавов после спекания авторы описали численным моделированием на основе метода конечных элементов [13, 14].

По результатам расчётов показано, что после спекания средние остаточные напряжения в карбидной фазе модельных твёрдых сплавов как с дисперсной, так и скелетной структурой являются напряжениями сжатия, а в кобальтовой фазе – напряжениями растяжения, что является характерным для реальных технических карбидовольфрамовых сплавов. Уровень средних напряжений карбидной фазы в сплавах со скелетной структурой в 2,8 раза превышает таковой у сплавов с дисперсной структурой. В реальных сплавах увеличение степени смежности карбидной фазы также приводит к росту в ней остаточных напряжений сжатия.

При условии одинакового содержания кобальта в сплавах полное разделение зёрен карбида вольфрама кобальтовыми прослойками, как это имеет место в сплаве с дисперсной структурой, неизбежно приводит к более равномерному распределению кобальтовой фазы между зёрнами карбида вольфрама по сравнению со структурой сплава с непрерывным карбидным каркасом или же структурой реальных твёрдых сплавов, где размеры кобальтовых прослоек колеблются в широком диапазоне. Тем самым, дисперсная структура обеспечива-

ет условия для более равномерного распределения остаточных напряжений по фазовым составляющим в целом и в пределах каждого отдельного элемента структуры.

Появление достаточно больших областей кобальтовой фазы в модельном сплаве со скелетной структурой и наличие таких же участков кобальтовой фазы в структуре реальных сплавов приводит к значительной неоднородности в распределении средних остаточных напряжений по фазовым составляющим. Градиент напряжений по карбидному зерну в сплавах с дисперсной структурой не превышает $70 \div 80$ МПа, в то время как в модельном сплаве со скелетной структурой, так же как в реальных сплавах, градиент напряжений в отдельных карбидных зёрнах достигает 500 МПа и более [14]. К тому же участки угловых контактов карбидных зёрен между собой служат концентраторами напряжений. При распределении напряжений в структуре реальных сплавов установлено, что большая часть карбидных зёрен находится в условиях всестороннего неравномерного сжатия при наличии отдельных зёрен, распределение остаточных напряжений в которых создаёт условия этим зёрнам близкие к изгибу.

В работе [14] анализ расчётных данных показал, что для дисперсной структуры характерным является более равномерное поле напряжений в кобальтовых прослойках по сравнению со скелетной структурой. В этих прослойках формируются только напряжения растяжения в отличие от аналогичных прослоек кобальтовой фазы в сплаве со скелетной структурой. В кобальтовых прослойках сплавов со скелетной структурой имеются узкие участки, расположенные в стыках карбидных зёрен, где сформировались напряжения сжатия за счёт того, что через тонкую прослойку передаются напряжения сжатия от одного карбидного зерна к другому. Уровень напряжений растяжения в кобальтовых прослойках сплавов со скелетной структурой вдвое превышает таковой в сплавах с дисперсной структурой. Распределение напряжений в кобальтовых прослойках реальных сплавов аналогично модельному сплаву со скелетной структурой. Существенно более низкий уровень средних остаточных напряжений в фазовых составляющих твёрдых сплавов с дисперсной структурой, а также бо-

более равномерное поле напряжений создают благоприятные условия для более высокой прочности таких сплавов при их последующем нагружении.

Под действием формирующихся напряжений на протяжении всего процесса охлаждения сплава кобальтовая фаза пластически деформируется. Все кобальтовые прослойки начинают деформироваться одновременно, но деформация протекает неравномерно, создавая неоднородное поле интенсивности пластических деформаций. Для модельных сплавов с дисперсной структурой характерно более однородное поле интенсивности пластической деформации по прослойкам кобальтовой фазы, чем для сплавов со скелетной структурой. При этом деформация основной массы кобальтовых прослоек не превышает 0,5 % и только в отдельных небольших областях прослоек, контактирующих с угловыми участками карбидных зёрен, она возрастает до $0,7 \div 1,2$ % [10].

Неравномерное распределение кобальтовой фазы в модельных сплавах со скелетной структурой инициирует создание в процессе охлаждения после спекания весьма неоднородного поля интенсивности деформации по прослойкам. Если деформация широких кобальтовых прослоек колеблется от 0,3 до 0,8 %, то в узких прослойках, расположенных у стыков зёрен карбида вольфрама, деформация достигает $1,8 \div 2,0$ %. В реальных сплавах число таких прослоек возрастает с увеличением степени смежности карбидной фазы [10].

Таким образом, анализ результатов численного моделирования напряжённо-деформированного состояния после спекания твёрдых сплавов с дисперсной и скелетной структурой, а также технических сплавов с различной степенью смежности карбидной фазы на основании работ [10 – 14] позволяет заключить, что более равномерное распределение кобальтовой фазы в твёрдых сплавах обеспечивает более равномерное распределение и более низкий уровень остаточных напряжений в фазовых составляющих. Создание различными технологическими приёмами при изготовлении твёрдых сплавов условий равномерного распределения кобальтовой фазы позволит уменьшить возможность, с одной стороны, формирования в зёрнах карбида вольфрама напряжённого состояния близкого к изгибу, и, с другой стороны, появления локальных критиче-

ских концентраций напряжений в элементах структуры твёрдых сплавов при их нагружении в рабочем режиме. Уменьшение степени смежности карбидной фазы в технических твёрдых сплавах позволит снизить после спекания уровень остаточных термических напряжений в фазовых составляющих и уменьшить степень деформированности кобальтовых прослоек.

Помимо сохранения после спекания остаточных термических напряжений, в период эксплуатации твёрдосплавное изделие активно взаимодействует с окружающей средой, в его объёме периодически возникают и исчезают поля напряжений и температуры, происходят упругая и пластическая деформации. Это означает, что такое изделие может рассматриваться как открытая система, которая поглощает энергию. Под действием возникающих напряжений в твёрдосплавном изделии образуются различные дефекты – дислокации (которые после снятия напряжений «замерзают»), поры, дисклинации, поверхности скольжения, микротрещины, которые зарождаются и затем развиваются на субмикро- (нано-), микро- и мезоуровнях [4, 15 – 21]. По мере накопления эти дефекты достигают стадии самоорганизации, в объёме изделия формируется их новая структура, которая вызывает деградацию исходной структуры сплава и в конечном итоге приводит к разрушению изделия.

В общей массе амортизированного инструмента износ и поломки твёрдосплавных элементов составляет $80 \div 90$ %. Чтобы увеличить работоспособность, например, горнорежущего инструмента, необходимо изучить и понять механизм зарождения и развития дефектов в твёрдосплавной вставке в процессе разрушения, поэтому повышение их физико-механических свойств является важнейшей задачей.

В работе [4] объектом исследования была твёрдосплавная вставка буровой коронки, изготовленная из твёрдого сплава WC–6Co, полученного методом вакуумно-компрессионного спекания. Исследованиями данного сплава установлено, что при перфораторном бурении пород [3] в рабочей зоне вставки происходит деградация структуры спечённого твёрдого сплава на субмикро-, микро- и мезоуровнях. На субмикроуровне, в кобальтовой фазе, происходит

полиморфное превращение кубической модификации кобальта в гексагональную, в частицах WC – накопление дислокаций. В дальнейшем дефекты зарождаются и развиваются на микроуровне, где образуются плоскости скольжения, поры, микротрещины. Эти изменения структуры сплава способствуют возникновению и развитию в нём трещин на мезоуровне. Мезодефекты на рабочей поверхности вставки являются источником последующего зарождения и развития усталостных трещин. Усталостные трещины превращаются в макротрещины, которые вызывают разрушение твердосплавных вставок.

Анализ развития дефектов показывает, что работоспособность вставок можно увеличить путём многоуровневого целенаправленного формирования структуры спечённого твёрдого сплава на субмикро-, микро-, мезо- и макроуровне. Такая структура обеспечит повышение усталостной прочности и трещиностойкости твёрдосплавных вставок при их эксплуатации в условиях знакопеременных циклических нагрузок.

В настоящее время интенсивно разрабатываются два направления повышения работоспособности инструмента [17].

Первое из них рассматривает эту проблему с позиции диссипации энергии, подводимой к инструменту в период его работы. Основные положения этой теории, разработанной Дж. Си и развитой в работах [22, 23], состоят в том, что разрушение материала происходит после поглощения им предельной величины энергии. Материал сохраняет свои функции в определённом диапазоне его внутренних изменений, т.е. до определённого предела деградации его структуры. Способность материала сохранять свои функции в определённом диапазоне его внутренних изменений определяется энергопоглощаемостью материала, которая характеризуется работой деформации и коэффициентом энергопоглощаемости. Согласно [23, 24], усталостное разрушение спечённого твёрдого сплава наступает в тот момент, когда суммарная необратимо рассеянная в нём энергия достигает критического значения, равного предельной работе деформации при статическом нагружении. Из этого положения следует, что для торможения процессов зарождения, роста и самоорганизации дефектов необхо-

димо увеличивать энергопоглощаемость твёрдого спечённого сплава, которая определяется величиной работы деформации $A_{\text{общ}}$ и коэффициентом энергопоглощаемости λ [25, 26].

Второе направление разрабатывает пути увеличения работоспособности инструмента с позиций теории открытых систем [27]. Под действием внешних воздействий в инструменте возникают различные дефекты – дислокации, поры, поверхности скольжения, микротрещины. По мере накопления энергии в инструменте происходит самоорганизация этих дефектов в новые структуры, при этом авторы [27] выделяют три точки бифуркации. Первая точка бифуркации соответствует страгиванию микротрещин, вторая точка определяет момент перехода движения микротрещины в режим автотельного роста и третья точка – период нестабильного разрушения. На кинетических диаграммах усталостной трещиностойкости страгивание микротрещины определяется пороговым коэффициентом интенсивности напряжений K_{th} , переход системы в период нестабильного разрушения – критическим коэффициентом интенсивности напряжений K_{fc} . Эти точки бифуркации характеризуют определённые стадии диссипации энергии и образование пространственной структуры микротрещин в объёме инструмента.

Следует отметить, что спечённые твёрдые сплавы являются гетерофазным материалом с высокоразвитой межфазной и контактной поверхностью, которые оказывают существенное влияние на их свойства. Исследования на трансмиссионных и растровых электронных микроскопах [5, 18 – 20] позволили установить, что микротрещины зарождаются преимущественно на контактных карбидных WC/WC и межфазных WC/Co поверхностях. По этим поверхностям проходит их распространение. В кобальтовой связке микротрещины, как правило, гасятся. После достижения микротрещиной критического размера развивается магистральная трещина, в процессе образования которой освобождается большое количество упругой энергии. Магистральная трещина проходит через все элементы структуры спечённого твёрдого сплава. Исследованиями [28] установлена такая последовательность слабых звеньев при прохождении

магистральной трещины - WC/WC , WC , WC/Co , Co . Из этого анализа следует, что увеличение адгезии фаз в спечённых твёрдых сплавах будет тормозить рост усталостных трещин.

Таким образом, для увеличения работоспособности инструмента необходимо увеличить энергопоглощаемость, усталостную прочность и адгезию фаз в спечённых твёрдых сплавах [17].

Увеличить адгезию контактных и межфазных поверхностей можно введением в спечённые твёрдые сплавы адгезионно-активных элементов. В системе $W-C-Co$ таким элементом является кремний [29, 30]. При легировании спечённых твёрдых сплавов следует избегать образования колоний субдисперсных частиц на межфазных поверхностях, которые способствуют зарождению и росту дефектов.

Микроструктура спечённых твёрдых сплавов характеризуется размером частиц карбидной фазы d_{WC} , толщиной прослоек связки L_{Co} , удельной контактной $S_v^{WC/WC}$ и межфазной $S_v^{WC/Co}$ поверхностями, связностью и смежностью. Увеличение толщины прослоек связки, уменьшение напряжений в ней, увеличение удельной межфазной поверхности «карбид–связка» способствуют увеличению вязкости разрушения, усталостной прочности и работы деформации. Однако эти изменения в структуре спечённых твёрдых сплавов вызывают уменьшение твёрдости, предела прочности при сжатии, предела текучести, модуля упругости, что неприемлемо для некоторых условий работы изделий. Это противоречие может быть устранено путём создания в твёрдосплавном изделии градиентных структур [31].

Из приведенного анализа следует, что для подавления и торможения процессов зарождения, роста и самоорганизации дефектов необходимо принимать меры по увеличению энергопоглощаемости спечённых твёрдых сплавов, увеличению значений порогового и критического коэффициентов интенсивности напряжения. Этого можно достигнуть путём увеличения адгезии контактных и межфазных поверхностей, снижения напряжений в связующей фазе, а также формирования мезоструктур.

Чтобы решить поставленную задачу, необходимо проводить целенаправленное формирование структуры спечённых твёрдых сплавов на субмикро-, микро- и мезоуровнях. Основные положения формирования мезоструктур изложены в работах [32 – 38].

Перечисленные выше меры торможения процессов зарождения, роста и самоорганизации дефектов были реализованы на образцах, изготовленных из спечённых твёрдых сплавов ВК6, ВК6С, ВК6КС, а также из специально изготовленных твёрдых сплавов ВК6КС-Ni, ВК6КС-(Ni, Si), связку которых легировали никелем и кремнием [16, 26]. Образцы были получены по традиционной технологии порошковой металлургии. Основу сплава ВК6 составил карбид вольфрама, полученный по «низкотемпературной» технологии, которая включает двухстадийное восстановление водородом WO_3 при 900 °С с последующей карбидизацией вольфрамового порошка при 1400 °С. В сплавах ВК6С, ВК6КС, ВК6КС-Ni, ВК6КС-(Ni, Si) был использован карбид вольфрама, полученный по «высокотемпературной» технологии (температура восстановления WO_3 составила 1200 °С, карбидизации – 2200 °С), с более совершенной кристаллической решёткой по сравнению с решёткой «низкотемпературного» карбида WC [39, 40].

В образцах ВК6 и ВК6С состав и свойства кобальтовой фазы, толщины её прослойки, размер частиц WC и коэрцитивная сила были одинаковы, а энергия поглощения у сплава ВК6С выше. Это говорит о том, что увеличение энергопоглощаемости образцов обусловлено присутствием в них «высокотемпературного» карбида WC и его свойствами. По сравнению с образцами ВК6С в образцах ВК6КС наблюдалось увеличение значений работы деформации, коэффициента λ , вязкости разрушения K_{Ic} , что вызвано утолщением прослойки кобальтовой фазы и снижением в них напряжений растяжения, о чём свидетельствует более низкая коэрцитивная сила образцов ВК6КС. Сравнительный анализ физико-механических свойств образцов ВК6, ВК6С, ВК6КС показывает, что одним из эффективных путей увеличения энергопоглощаемости спечённых твёрдых сплавов является снижение напряжений в кобальтовой фазе и применение «вы-

сокотемпературного» карбида вольфрама. Легирование никелем и кремнием образцов ВК6КС-(*Ni*, *Si*) позволило достичь самых высоких значений работы деформации, коэффициентов λ , K_{th} , K_{fc} [16]. Никель стабилизирует кубическую модификацию кобальта, которая имеет четыре плоскости лёгкого скольжения в системе $\langle 110 \rangle \{111\}$ и более успешно тормозит движение микротрещин по сравнению с его гексагональной модификацией [18, 21]. Кремний способствует упрочнению межфазных границ [16].

Из кинетических диаграмм усталостной трещиностойкости, полученных автором [16], следует, что при значениях коэффициента интенсивности напряжений $10,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ скорость роста микротрещин в образцах ВК6КС (*Ni*, *Si*), ВК6КС-*Ni*, ВК6КС, ВК6 составила $10^{-7,7}$, $10^{-7,5}$, $10^{-7,0}$, $10^{-6,0}$ м/цикл соответственно. Это означает, что, если принять за базу сравнения образец ВК6, то применение «высокотемпературного» карбида вольфрама и увеличение толщины прослоек связующей фазы в образце ВК6КС позволило уменьшить скорость движения трещины в 10 раз, а с учётом легирования связующей фазы никелем и кремнием – в образце ВК6КС-(*Ni*, *Si*) в 30 раз. Из спечённых твёрдых сплавов авторами [16, 41] ВК6, ВК6КС, и ВК6КС-(*Ni*, *Si*) были изготовлены цилиндрические сферические штыри, которыми оснастили буровые коронки КШ-40-6. Испытания показали, что усреднённым данным на одну коронку было пробурено соответственно шпурометров: 9,8; 26,0; и 34,4 м. Таким образом, изложенные выше положения формирования структуры спечённых твёрдых сплавов позволяют существенно увеличить работоспособность твёрдосплавных изделий.

Аналогичные исследования проводились авторами работ [17, 42, 43] на твёрдых сплавах марок ВК10КС-*Ni*, ВК10КС-*Si*, ВК10КС-*Ni*,*Si*. Все они были получены по традиционной технологии порошковой металлургии спеканием в вакууме. В этих сплавах связующей фазой является кобальт, в котором растворены вольфрам, углерод и легирующие элементы. По мнению этих авторов, положительное действие кремния на свойства образцов вызвано его влиянием на состав поверхностей WC/WC и WC/Co . Наиболее эффективным является ком-

плексное легирование образцов ВК10КС никелем и кремнием, поскольку эти химические элементы увеличили усталостную трещиностойкость.

Из сплавов ВК10КС и ВК10КС-*Ni,Si* были изготовлены автором [17] твёрдосплавные элементы для конических вращающихся резцов, которыми был оснащён проходческий комбайн П 110. Результаты испытаний показали, что наработка на один резец, оснащённый твёрдосплавным элементом из сплава ВК10КС, составила 11,8 м³ разрушаемой породы, а на резец, оснащённый твёрдосплавным элементом ВК10КС-*Ni,Si* – 24,9 м³.

Необходимо отметить, что некоторые ведущие фирмы, выпускающие твёрдосплавные элементы для горнорезущего инструмента, стремятся увеличить работоспособность этого инструмента путём увеличения размеров частиц карбида вольфрама [44], что ведёт, по мнению [17], к снижению твёрдости и износостойкости инструмента. Легирование спечённых твёрдых сплавов позволит получить положительный результат без увеличения размера частиц WC и соответственно без уменьшения твёрдости и износостойкости инструмента, хотя авторы [45] видят одним из важных направлений улучшения качества и работоспособности карбидовольфрамовых твёрдых сплавов с кобальтовой связкой в создании материалов с ультратонкой и нанокристаллической структурой.

1.3 Технологические методы повышения работоспособности спечённых твёрдых сплавов на основе карбида вольфрама

1.3.1 Легирование кобальтовой связки в твёрдых сплавах

Эксплуатационные свойства спечённых твёрдых сплавов в основном определяются их износостойкостью и прочностью. Определяющим свойством является прочность. Недостаточная прочность твёрдых сплавов ограничивает режим при резании металлов или силу удара при бурении и заставляет подбирать для каждой данной операции марку твёрдого сплава, обладающего, прежде всего, минимально необходимой прочностью.

С целью повышения жаропрочности инструмента используются твёрдые сплавы с кобальтовой связкой, имеющей более высокую температуру разупрочнения. Небольшие добавки в кобальтовую связующую хрома, молибдена, тантала и ниобия несколько повышают прочностные свойства сплава при повышенных температурах [2].

И.Н. Чапорова и В.И. Кудрявцева (ФГУП ВНИИТС) исследовали сплав $WC - Co$ (ВК 15) с $10 \div 60 \% Re$ с целью подтверждения мнения о более высокой температуре разупрочнения кобальтовой связки. Результаты показали, что при оптимальном содержании Re , равном $50 \div 60 \%$, получаются необходимые для инструментального материала свойства, в частности, износостойкость в 2 раза выше у сплава с $85 \% WC$, $15 \% Re$, Co по сравнению с ВК 8 [46]. Применение кобальтовой связки, легированной рением, предлагают и авторы работы [47].

В ФГУП ВНИИТС было проведено исследование особомелкозернистых твёрдых сплавов группы ВК, легированных карбидами тугоплавких металлов (хром и ванадий) [2]. Из полученных результатов следует, что у сплава, легированного добавками Cr_3C_2 и карбидом ванадия, наблюдаются существенные преимущества по величине коэрцитивной силы, твёрдости и прочности при изгибе. Повышение значения коэрцитивной силы у этих сплавов свидетельствуют об их более мелкозернистой структуре. Тем не менее, максимум свойств наблюдается у сплава, легированного добавками Cr_2O_3 , V_2O_5 на стадии приготовления шихты для карбидизации вольфрама, как по величине коэрцитивной силы, так и по твёрдости и прочности при изгибе. При этом сплав отличается большей дисперсностью карбидной фазы и однородностью по структуре.

В работе [48] при изучении микроструктуры и свойств твёрдого ультрамелкозернистого порошкового сплава $WC - 0,6 VC - 10 Co$, полученного методом механического легирования в шаровой мельнице с последующим одноосным прессованием при температурах $1280 \div 1320 ^\circ C$, показана возможность полного уплотнения при более $1300 ^\circ C$ мелкозернистой $WC - Co$ смеси и получения твёрдого сплава $WC - 0,6 VC - 10 Co$, размер карбидов в котором сохра-

няется и составляет $169 \div 179$ нм, с твёрдостью HV_{30} более 2000. На микроскопическом уровне распределение связующего кобальта гомогенно, однако, на субмикронном уровне гомогенность его распределения нарушена, что даёт возможность проведения дальнейших исследований по оптимизации состава и условий получения более гомогенного твёрдосплавного материала.

Как известно, при нагреве твёрдых сплавов выше 1000°C происходит частичное растворение монокарбида вольфрама WC в кобальтовой связующей [49], при этом происходит её упрочнение.

Работой [50] предлагается способ приготовления порошкообразной смеси, в состав которой входят карбидосодержащие компоненты с регламентированным размером зерна и кобальтовую компоненту, насыщенную вольфрамом и углеродом. Причём, насыщение кобальтовой связующей осуществляют предварительно с получением твёрдого раствора «кобальт – вольфрам – углерод», который затем измельчают. Количество вольфрама в твёрдом растворе «кобальт – вольфрам – углерод» составляет $15 \div 18\%$. Кобальтовую компоненту образуют путём смешения двух третей от массы кобальтовой компоненты измельчённого твёрдого раствора «кобальт – вольфрам – углерод» и одной трети порошка кобальта. Обеспечивается получение инструмента с повышенной прочностью и работоспособностью.

Среди отечественных работ следует отметить исследования В.С. Панова, А.В. Карпова и И.А. Карповой по созданию улучшенной марки твёрдого сплава для режущих инструментов. В результате проделанной работы на основе термодинамического анализа установлены общие закономерности изменения свойств твёрдых сплавов $WC - MeC - Co$ в зависимости от величины и характера сил связи, позволившие теоретически обосновать выбор легирующего карбида к сплавам $WC - Co$ для повышения эксплуатационных свойств. Были исследованы физические, механические свойства ВК6 с различным содержанием карбида тантала. Установлено, что при введении 3% карбида тантала коэффициент стойкости при точении увеличивается на $20 \div 60\%$ по сравнению со сплавом без добавок [2].

Работой [51] предложены способы усовершенствования твёрдого сплава, применяющегося для оснащения горно-бурового инструмента. Показано, что замена традиционного водородного спекания на вакуумное спекание в сочетании с легированием карбидом тантала позволяет повысить прочность на изгиб и твёрдость сплавов.

В работе [52] предлагают способ изготовления твёрдого сплава, который включает синтез сложного карбонитрида $Ti_{1-x-y}Ta_yW_xC_{1-n}N_n$, где $x = 0,2 \div 0,8$; $y = 0,1 \div 0,5$; $n = 0,2 \div 0,5$, из тонкомолотой смеси карбида вольфрама, карбида тантала, нитрида тантала, карбида титана и нитрида титана в среде азота при $1800 \div 2000$ °С. Затем готовят исходную шихту, содержащую 8 ÷ 13 % кобальта, карбида вольфрама и сложного карбонитрида в соотношении 1:4 ÷ 4:1, соответственно. Шихту прессуют, сушат и спекают в вакууме при $1400 \div 1450$ °С. Техническим результатом является повышение механической прочности при сохранении твёрдости.

В Германии [53] для производства режущего инструмента предлагается использовать мелкозернистый, содержащий хром, спекаемый твёрдый сплав на основе карбида вольфрама и связки на основе кобальта, содержащий хотя бы одну дополнительную фазу на основе карбида тантала TaC . Для улучшения высокотемпературных свойств, наряду с высокой твёрдостью и сопротивлением изгибу, твёрдый сплав содержит 0,3 ÷ 4 % Ta , при величине зёрен карбида вольфрама WC 0,1 ÷ 1,3 мкм, а твёрдый раствор связующей фазы содержит вольфрам, хром и тантал.

Авторы [54] предлагают вводить нитрид титана в состав твёрдого сплава на стадии мокрого помола шихты, причём применяют нитрид, полученный плазмохимическим синтезом и обладающий высокой дисперсностью. Введение именно ультрадисперсного TiN в состав сплава, по мнению авторов, позволит получить ряд преимуществ: ультрадисперсные частицы нитрида титана (при условии равномерного распределения по объёму шихты), являясь своеобразным барьером для процессов вторичной рекристаллизации, предотвратит рост зерна карбида вольфрама и увеличит прочность твёрдого сплава за счёт образо-

вания мелкодисперсной структуры. Объёмное распределение нитрида титана, имеющего меньшую адгезию к обрабатываемым металлам и меньший коэффициент трения, улучшит эксплуатационные характеристики твёрдого сплава. Нитрид титана вводят на стадии мокрого помола, что значительно упрощает технологический процесс и снижает себестоимость твёрдосплавного инструмента. Малый размер частиц TiN предотвратит образование диффузионной пористости при неизбежном растворении в нём WC .

Авторы [55] предлагают способ изготовления твёрдого сплава, который включает синтез сложного карбонитрида $Ti_{1-x}W_xC_{1-y}N_y$, где $x = 0,1 \div 0,7$; $y = 0,1 \div 0,5$, из тонкомолотой смеси карбида вольфрама, карбида титана и нитрида титана в среде азота при $1800 \div 1900$ °С. Затем готовят исходную шихту, содержащую $8 \div 13$ % кобальта, карбида вольфрама и сложный карбонитрид в соотношении $1:3 \div 3:1$ соответственно. Пластифицированную шихту прессуют, сушат и спекают в вакууме при $1420 \div 1440$ °С, а авторы [56] предлагают получать твёрдые сплавы на основе карбида вольфрама и сложного карбонитрида $(W, Ti)CN$ с кобальтовой связкой. Синтез карбонитридов осуществляется из смеси порошков $WC + TiC + TiN$ при 1800 °С в среде азота. Техническим результатом является повышение механической прочности при сохранении твёрдости.

В Германии [57] предлагают применять твёрдый сплав на основе твёрдой фазы и содержащей от 3 до 25 % связующей фазы. В качестве связующей используют один из следующих металлов: Co и/или Ni , Fe , причём, связующая фаза содержит более 15 % следующих добавок: Al , Cr , Mo , Ti , Zr , Hf , V , Nb , Ta . С целью дополнительного повышения износостойкости на изделие из этого сплава наносится защитное покрытие.

В работе [58] изучены свойства твёрдых сплавов WC – сложный карбид $W-Zr-Co$. Обобщая полученные результаты, авторы отметили, что твёрдые сплавы на основе WC и сложного карбида вольфрама – циркония обладают высоким уровнем физико-механических свойств.

В последние годы появились ссылки на работы по созданию «армированных» твёрдых сплавов. Это сплавы с заданным в основной пластичной матрице распределением включений в форме волокон или усов тугоплавких соединений. В этом случае основа сплава воспринимает ударные нагрузки, а включения выполняют роль высокоизносостойких режущих элементов, что очень важно при резании и для горнобурового инструмента. Хороших результатов в этом отношении можно достичь при использовании в качестве армирующих «элементов» монокристаллов тугоплавких соединений, которые наряду с высокой твёрдостью обладают повышенной пластичностью. Так, работой [59] предложен твёрдый сплав со сверхтвёрдым наполнителем, состоящий из связующего металла или матрицы (*Co*, *Ni*, *Fe* или их сплавы) и сверхтвёрдого армирующего материала. Твёрдый сплав обладает низкой пористостью и формируется посредством механического перемешивания сверхтвёрдого материала и связующего металла, формования смеси в неспечённый полуфабрикат и уплотнения его при заранее выбранной температуре, давлении и времени выдержки, достаточных для образования спечённого твёрдого сплава. Уплотнение происходит преимущественно без образования жидкой фазы. Примерами сверхтвёрдых материалов, применяемых в качестве армирующего наполнителя, являются алмаз и нитрид бора. Частицы наполнителя могут иметь покрытия, предотвращающие их от деградации в процессе уплотнения и использования.

А.Ф. Лисовским [60 – 62] предложен твёрдый сплав ВК10КС, дополнительно легированный кремнием, никелем и рением при соответствующем соотношении компонентов (масс. %): карбид вольфрама $70 \div 98$; никель $1,4 \div 28,5$; кремний $0,02 \div 1,5$; рений $0,1 \div 15$. Сплав, содержащий вышеперечисленные элементы, обладает повышенной эксплуатационной стойкостью.

1.3.2 Термическая обработка твёрдых сплавов группы ВК

Вопрос о целесообразности термической обработки порошковых твёрдых

сплавов до настоящего времени остаётся ещё дискуссионным, и этой проблеме уделяется много внимания в отечественной и зарубежной литературе.

На возможность термической обработки сплавов указывает изменение с ростом температуры растворимости карбида вольфрама в кобальте в твёрдом состоянии и наличие аллотропического превращения кобальтовой фазы [63 – 65].

В монографии [66] показана возможность термической обработки сплавов $WC - Co$ в связи с установленным явлением старения в твёрдых сплавах.

Принципиальная возможность термической обработки твёрдых сплавов следует из работ [49, 67], в которых отмечена ограниченная растворимость вольфрама и углерода в кобальте в твёрдом состоянии.

Согласно работам [68 – 70] при быстром охлаждении после спекания карбидовольфрамовых твёрдых сплавов концентрация растворённого вольфрама в кобальте возрастает, а при медленном – падает. Так, при быстром охлаждении образцов сплава с 10 % Co , спечённого в науглероживающей среде, в Co -фазе остаётся $3 \div 4$ % WC . При медленном охлаждении концентрация растворённых вольфрама и углерода в кобальте уменьшается до 1 %. Однако Джонсон [71] считает, что при медленном охлаждении в связующей фазе твёрдых сплавов может остаться от 2 до 11 % вольфрама. Так как скорость диффузии вольфрама в такой матрице очень низка, можно полагать, что связующая фаза, даже медленно охлаждённых твёрдых сплавов, представляет собой пересыщенный твёрдый раствор вольфрама и углерода в кобальте.

Исследованиями, проведёнными в ФГУП ВНИИТС, установлено, что после закалки твёрдого сплава Co -фаза не изменяет своей первоначальной ГЦК-модификации, хотя имеется существенное увеличение периода решётки кобальта, которое может быть следствием дополнительного растворения в нём вольфрама и углерода, а также повышения напряжений в связующей фазе. Увеличение концентрации вольфрама в кобальтовой фазе при быстром охлаждении сплава $WC - 8$ % Co выявлено в [2], однако, закономерных изменений механических свойств от скорости охлаждения установить авторам не удалось.

Закалка твёрдых сплавов с 10 и 22,5 % Co с температуры спекания в масле повысила прочность при изгибе на 15 %, ударную вязкость – на $10 \div 20$ % по сравнению с обычными условиями охлаждения после спекания [69]. Эти повышения авторы связывают с ростом содержания W в Co и более однородной по величине d_{WC} структурой сплавов. Скорость охлаждения при закалке в воду, охлаждении с печью или на воздухе существенно не изменила механические характеристики, однако, объяснения этому факту в работах [69, 72] не дано.

Последующее старение после закалки может вызвать распад твёрдого Co –раствора [73, 74]. По росту твёрдости, коэрцитивной силе и снижению удельного электросопротивления авторами было предсказано выделение мелкодисперсной фазы WC . Предположения о распаде твёрдого раствора подтверждаются изменением периода решётки твёрдого раствора на основе кобальта, который уменьшался в процессе старения.

Для крупнозернистых сплавов (размер WC – 4 мкм и более) показано, что при быстром охлаждении $\sigma_{изг}$ возрастает, а ударная вязкость остаётся в тех же пределах, что и для медленного охлаждения. Это, вероятно, объясняется тем, что для крупнозернистых сплавов, обладающих относительно крупными включениями кобальтовой фазы, фиксация относительно высокого содержания вольфрама при закалке способствовала повышению её твёрдости и оказалась полезной для сплава в целом [2].

Таким образом, на основании анализа результатов экспериментов по определению влияния скорости охлаждения после спекания и режимов термической обработки твёрдых сплавов можно заключить, что закалка вызывает дополнительное растворение вольфрама и углерода в кобальте. Происходит изменение величины и знака макронапряжений II рода в поверхностном слое образца (напряжения растяжения изменяются на напряжения сжатия). Отпуск (старение) приводит к распаду твёрдого раствора и снижению напряжений в карбидной фазе.

По мнению И.Н. Чапоровой и Е.А. Щетилиной [68] межфазная и контактная поверхность, относительная доля контактной поверхности, величина и

форма зёрен карбида вольфрама у термообработанных сплавов существенно не изменяется и не могут влиять на уровень свойств сплава, что не совпадает с мнением М.Г. Лошака [49].

Согласно работам [75, 76] испытания на усталость являются наиболее чувствительными к изменению параметров структуры, поэтому наблюдается существенное различие между характеристиками усталости твёрдого сплава до и после термической обработки. Так, долговечность сплавов, закалённых в масле, повышается в $2 \div 6$ раз по сравнению с долговечностью сплавов в исходном состоянии после спекания, поскольку использование термообработанного твёрдого сплава в различных условиях эксплуатации способствует сокращению его расхода на единицу продукции, улучшению ряда других технико-экономических показателей производства.

При разработке технологии изготовления штыревых шарошечных долот и буровых коронок авторами [77] установлено, что закалка твёрдого сплава от температуры пайки в расплаве селитры приводит к повышению прочности и вязкости твёрдого сплава. Однако стремление совместить в одном технологическом цикле пайку и закалку стального корпуса привело к тому, что температура закалки твёрдого сплава была снижена и эффект упрочнения твёрдого сплава уменьшился. Тем не менее, по мнению М.Г. Лошака [76], повторный нагрев под пайку твёрдого сплава при изготовлении паяемых изделий не снижает те высокие механические характеристики, которые были достигнуты в результате закалки спечённых сплавов.

Учитывая незначительные изменения в сплаве при медленном охлаждении от температуры пайки до $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, применение закалки от температур выше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в качестве упрочняющего процесса, предшествующего пайке, может быть использовано при изготовлении горного инструмента. Действительно, в работах сотрудников Института сверхтвёрдых материалов НАН Украины [49, 78] показано и практикой производства твёрдых сплавов подтверждено, что закалка окончательно спечённых сплавов приводит к существенному повышению прочностных характеристик буровых сплавов. Такие изменения механических

характеристик обусловлены дополнительным растворением вольфрама и углерода в кобальте, а также уменьшением степени связанности карбидных зёрен, определённой с помощью оптического микроскопа при увеличении 2000. По расчётным данным Герленда [2] установлено, что твёрдые сплавы, в структуре которых зёрна карбида вольфрама полностью разделены связкой, в $2 \div 7$ раз прочнее сплавов с карбидным каркасом. Особенно значительно влияние термообработки при температурах в области фазовых переходов [49]. В вольфрам-кобальтовых твёрдых сплавах это могут быть области вблизи линий ликвидус и солидус диаграммы состояния системы $WC - Co$ [65]. Таким образом, по мнению М.Г. Лошака закалка твёрдосплавных пластин перед пайкой приводит, как правило, к увеличению стойкости бурового инструмента. Это позволяет существенно улучшить технико-экономические показатели бурения, сэкономить дефицитные инструментальные материалы.

В настоящее время данные об изменении механических характеристик твёрдых сплавов после закалки противоречивы [79, 80].

В.И. Третьяков [66], обобщив материал по термической обработке сплавов $WC-Co$, считает нецелесообразным её проведение в промышленных масштабах по экономическим соображениям.

В МГУ им М.В. Ломоносова разработан способ упрочнения изделий из карбидосодержащих сплавов путём их термообработки [81]. При этом режимы термообработки выбирают из условий:

$$T_{\text{сп.}} < T_{\text{обр.}} < T_p, t_{\text{min}} < t_{\text{обр.}} < t_p,$$

где $T_{\text{обр.}}$ – температура термообработки;

$T_{\text{сп.}}$ – температура спекания изделия в присутствии жидкой фазы;

$t_{\text{обр.}}$ – продолжительность термообработки;

t_{min} – минимальное время нагрева, необходимое для образования при температуре обработки слоя жидкой фазы толщиной 3 мкм в приповерхностном слое изделия, определяемое расчётным или опытным путём;

T_p, t_p – температура и продолжительность термообработки, при сочетании которых возникают искажения формы изделия.

Данное изобретение позволяет увеличить степень упрочнения термообработкой и стойкость к воздействию ударных нагрузок.

В Институте сверхтвёрдых материалов НАН Украины разработан способ термоциклической обработки карбидовольфрамовых твёрдых сплавов, влияющий на их структуру и свойства [82]. Особый интерес у авторов вызвал вопрос изучения влияния температуры на структуру и свойства твёрдых сплавов при переходе линии солидус, так как при этом в сплавах в наибольшей степени проявляются процессы «растворения–осаждения» при появлении и исчезновении жидкой фазы. Термоциклическую обработку спечённых образцов проводили в электрической вакуумной печи в температурном интервале $1250 \div 1350$ °C, вблизи температуры линии солидус карбидовольфрамовых сплавов (1300 ± 20 °C). Количество циклов перехода через линию солидус – 30. Столь узкий температурный интервал авторы выбрали для того, чтобы за время циклирования температуры размер зёрен карбида вольфрама в сплавах изменился незначительно, так как только в этом случае можно было выявить влияние фактора растворения и осаждения зёрен карбида вольфрама на свойства сплавов. При большем температурном интервале цикла могло существенно вырасти зерно карбида вольфрама. Выдержка при температуре 1250 и 1350 °C отсутствовала, продолжительность цикла зависела от времени выхода рабочей камеры печи на температуру 1350 °C и от времени её остывания до температуры 1250 °C. Продолжительность нагрева рабочей камеры печи и остывания была одинаковой и составила 3 мин., продолжительность всего цикла – 6 мин.

Показана возможность повышения пластических характеристик (при сохранении прочности) окончательно спечённых твёрдых сплавов марок ВК6, ВК15 и ВК 20 с помощью термоциклической обработки [82]. Установлено, что повышение уровня пластических характеристик указанных сплавов обеспечивается за счёт изменения их структурного состояния. В частности, в структуре среднезернистого сплава ВК6 со средним значением размера зерна карбида вольфрама $1,9 \div 2,4$ мкм наблюдается тенденция к его уменьшению после термоциклирования. Размеры зёрен сплавов марок ВК15 и ВК20 после термоцик-

лирования имеют тенденцию к увеличению, но изменение размеров зерна незначительно. После спекания зёрна карбида вольфрама в большинстве случаев расположены в сплавах по отношению друг к другу под острыми углами (от 10 до 80 град.), а после термоциклирования количество острых двугранных углов между зёрнами WC уменьшается в $1,5 \div 2,0$ раза, что может быть связано, по мнению авторов, с осаждением WC при остывании сплава до температур $1350 \div 1250$ °C преимущественно в острых двугранных углах, за счёт чего углы притупляются. В сплаве марки BK15 условный размер толщины кобальтовой фазы имеет тенденцию к увеличению от $1,3 \pm 0,1$ мкм при спекании до $1,5 \pm 0,1$ мкм после термоциклирования. В сплаве марки BK20 значение среднего условного размера толщины кобальтовой фазы увеличивается от $1,5 \pm 0,1$ мкм при спекании сплава до $1,8 \pm 0,1$ мкм после термоциклирования (увеличение составляет 20 %).

Термоциклическую обработку проводили и авторы работы [83] на стадии производства инструмента различного назначения, изготовленного из сплавов группы BK. С помощью термоциклирования удалось сформировать нанокристаллическую структуру в кобальтовой связке и наполнителя и получить уникальное сочетание свойств сплава BK8: твёрдость $89 \div 91$ HRA, $\sigma_{изг.} = 1600 \div 1700$ МПа, плотность $14500 \div 14900$ кг/м³.

В патенте [84] описано использование термоциклической обработки для твёрдых сплавов после нанесения на него ионно-плазменного покрытия с целью увеличения прочности сцепления с подложкой. Термическая обработка включает нагрев поверхности твёрдого сплава токами высокой частоты до температуры $1050 \div 1100$ °C в течение $30 \div 40$ секунд и охлаждение в среде аргона до температуры $400 \div 450$ °C. Цикл «нагрев – охлаждение» повторяют пять раз. В результате термоциклической обработки повышается прочность на изгиб твёрдого сплава, а также прочность сцепления покрытия с основой.

К числу эффективных способов объёмного упрочнения и повышения ресурса породоразрушающего инструмента относится термообработка материала композиционных матриц. К настоящему времени в практике буровых работ

применяется метод криогенной обработки инструмента путём быстрого охлаждения его в среде жидкого азота при температуре -196°C , впервые предложенный сотрудниками Томского политехнического института С.Я. Рябчиковым, С.С. Сулакшиным и К.И. Борисовым [85]. Исследованию механизма упрочнения при криогенной обработке к настоящему времени уделено достаточно много внимания. На основе результатов, полученных с использованием различных методов исследований, в научной литературе установилось мнение, что после криогенной обработки в твёрдом сплаве происходят значительные изменения в текстуре, структуре и характере распределения микролокальных полей и участков напряжений. Установлено, что применение криогенной обработки заметно повышает ресурс буровых коронок и долот, позволяет увеличить механическую скорость бурения [86].

1.3.3 Использование покрытий на твёрдых сплавах группы ВК

Использование в настоящее время многообразных методов обработок материалов привело к решению одной из главных проблем в машиностроении – повышению работоспособности режущих инструментов. Одним из эффективных путей решения этой задачи является появление и быстрое развитие новых видов покрытий на твёрдых сплавах. Стоимость пластин из твёрдого сплава с покрытием возрастает по сравнению со спечёнными на $15 \div 20 \%$, в то время как стойкость инструмента повышается в $2 \div 9$ раз. В нашей стране, а также за рубежом в настоящее время ведутся исследования по созданию таких износостойких покрытий, в частности, в США около 35% твёрдосплавного инструмента выпускается с покрытиями [2].

Проблема создания любых надёжных защитных покрытий может быть разделена на две основных части. С одной стороны, задача заключается в разработке состава покрытий, которые в комплексе с основным материалом должны давать совместимые и полезные системы. С другой стороны, необходимо разработать такую технологию нанесения покрытий, которая обеспечила бы

максимальную надёжность в работе. При решении этих проблем необходимо рассматривать покрытие и защищаемый материал как единый композиционный материал, который должен соответствовать определённым требованиям.

К твёрдосплавному инструменту применяют следующие методы нанесения покрытий: газофазный, термодиффузионный, детонационный, электронно-лучевой, способ конденсации вещества в вакууме из плазменного потока с ионной бомбардировкой, электронно-плазменное осаждение, ионное азотирование [87 – 95].

В работе [87] показана возможность нанесения на поверхность твёрдых сплавов карбидных, боридных, интерметаллидных покрытий с участием титана, ванадия, хрома и бора. Установлена зависимость фазового состава, структуры, микротвёрдости, временного сопротивления при поперечном изгибе, износостойкости твёрдосплавных пластин в зависимости от условий их насыщения. Выявлено, что стойкость твёрдосплавных пластин с защитными покрытиями повышается при резании сталей 20, У8А, ШХ 15, 40Х в $1,2 \div 12,7$ раза по сравнению с исходными. Максимальную стойкость показали твёрдые сплавы с покрытиями на основе карбидов титана и титано-никелевых интерметаллидов, хотя английской фирмой *Cutanit* указано на недостаток покрытий из чистого карбида титана в связи с неизбежным появлением подслоя из η_1 -фазы [2].

На основании исследований, проведённых в работе [88 – 90] на твёрдом сплаве $WC - 20 \% Co$, авторами предложен механизм борирования твёрдого сплава двухфазным покрытием $B_4C + Y_2O_3$. Показано, что большое количество активных атомов бора, выделяющихся из содержащего бор агента (B_4C), размещённого на поверхности чистой заготовки, диффундирует в Co – 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 отличие от процесса борирования без РЗМ, иттрий в борированном слое расширяет интервал температур борирования при вакуумном спекании, а также ускоряет распад B_4C и диффузию активных атомов бора в заготовку $WC-20 \% Co$.

В работе [91] изучена коррозионная стойкость твёрдых сплавов с покрытием из нитрида титана и оценена возможность увеличения срока работы изделий из упрочнённых твёрдых сплавов марки ВК. Твёрдые сплавы получают из высших карбидов тугоплавких металлов, которые при повышенных температурах подвержены окислению. Деформирующие шайбы, работающие при температурах $650 \div 750$ °С в условиях циклического нагрева и подвергающиеся воздействию газовой коррозии, изготавливают из сплава марки ВК6. Покрытие TiN , обладающее более высоким комплексом физико-механических свойств, может уменьшить склонность к коррозионному разрушению, упрочнить поверхность и, тем самым, продлить срок службы изделия. Авторами работ [92 – 95] было проведено исследование поведения образцов из сплава марки ВК6, напылённых слоем TiN ($15 \div 20$ мкм), и исходных при циклических нагревах. При анализе полученных результатов сделаны выводы, что покрытие TiN имеет повышенную износостойкость и защищает основной материал от окисления, так как напылённые образцы в меньшей степени подвергались воздействию коррозии.

Автором работы [96] для повышения износостойкости твёрдосплавных изделий с регулируемыми характеристиками покрытия на основе соединений титана с углеродом и азотом при одновременном повышении производительности процесса предлагается нагревать твёрдый сплав в порошковой смеси с последующим взаимодействием с реагирующим газом. В качестве реагирующего газа берут азот или его смесь с аммиаком в объёмном количестве аммиака до 0,5 и/или метаном в объёмном количестве смеси аммиака и метана до 0,5. Порошковая смесь содержит нитрид и/или карбонитрид титана, хлористый аммоний и титан при следующем соотношении компонентов, масс. %: нитрид и/или карбонитрид титана $67 \div 75$, хлористый аммоний $1 \div 3$, титан $22 \div 30$. Нагрев осуществляют в токе аргона со скоростью $25 \div 30$ град/мин. до температуры $800 \div 870$ °С, затем отключают аргон и подают реагирующий газ с расходом $1 \div 1,5$ л/мин. в течение $5 \div 20$ мин., после чего нагрев отключают и изделия охлаждают в токе азота. Предлагаемые износостойкие покрытия с регулируемыми

характеристиками на твёрдосплавных пластинах могут быть использованы в машиностроении, горнодобывающей промышленности.

С целью повышения износостойкости твёрдого сплава ВК8 предлагается [97] модифицировать рабочую поверхность квазиаморфным покрытием SiC с формированием композиционной субструктуры повышенной плотности на глубину до десятка слоёв зёрен WC – фазы; $H_\mu = 15 \div 18$ ГПа. Новые полезные элементы субструктуры фиксируются стабилизирующей термической обработкой. Стойкость твёрдосплавных рабочих элементов в условиях ударно-абразивного износа повышается в $1,5 \div 2,5$ раза.

В работе [98] исследованы микропластические и микрохрупкие свойства адгезионных соединений твёрдого сплава $WC - Co$ с полученными на нём методом изотермического диффузионного отжига тонкоплёночными покрытиями титана, соединений бора, а также силицидов кобальта и титана. Показано, что среди проанализированных в данной работе буферных покрытий, титано-кремниевое покрытие Ti_5Si_3 обладает наилучшим комплексом структурно-механических свойств, делающим это покрытие достаточно перспективным для дальнейшего выращивания на нём адгезионно-прочных алмазных плёнок.

По мнению авторов работы [99] работоспособность режущих инструментов в большей степени определяется состоянием поверхностных слоёв их рабочих поверхностей. Формируя модифицированный слой $Cr-Al-Ti$ на поверхности твёрдого сплава, как бы производят двухстороннюю блокировку контактного поверхностного слоя инструментального материала от «вредных» диффузий, одновременно выращивая минералокерамику на рабочих поверхностях инструментов, отводят тепло от режущей кромки, повышают адгезию между покрытием и основой и уменьшением трения между инструментальным и обрабатываемыми материалами. Результат всего этого – повышение работоспособности режущих инструментов.

В настоящее время широкое распространение нашли многослойные покрытия. Лучшие покрытия имеют состав: $TiN + TiC$ и $Al_2O_3 + TiC$, при этом износ прямо пропорционален толщине покрытия и существенно зависит от состава

ва. Покрытия из $TiN + TiC$ применяют при меньших скоростях резания. Стойкость покрытий с $Al_2O_3 + TiC$ в два раза больше, чем для покрытий $TiN + TiC$ [100]. По рекомендации исследователей [100] пластина на основе спечённого твёрдого сплава должна иметь покрытие, состоящее из слоя карбида титана или нитрида титана, или карбонитрида титана, прилегающего к основе, и расположенного на нём слоя оксида алюминия, выполненного двухслойным. Причём, слой, прилегающий к карбиду титана или нитриду титана или карбонитриду титана, содержит эпитаксиальный ζ – оксид алюминия или θ – оксид алюминия, а поверхностный слой содержит не менее 90 % α – оксида алюминия с размером зёрен менее 1 мкм, остальное ζ – или θ – оксид алюминия.

Авторами [101] изобретена вставка для режущего инструмента из металлокерамического твёрдого сплава, особенно полезного для обработки чугунов. Вставка режущего инструмента характеризуется телом из металлокерамического твёрдого сплава, представляющего собой WC , кубические карбонитриды, связующую кобальтовую фазу, легированную вольфрамом. Поверхностное покрытие состоит из внутреннего слоя $TiC_xN_yO_z$ с равноосными зёрнами, слоя $TiC_xN_yO_z$ со столбчатыми зёрнами и слоя Al_2O_3 .

Износостойкие слои из нитридов и карбидов титана применяют в виде комбинированных покрытий. В фирме *Vetallwerk-Pieansee* (Австрия) используют покрытия, состоящие из нескольких слоёв карбонитридов титана различных составов. Толщина многослойных покрытий составляет $7 \div 10$ мкм, против карбидных или нитридных покрытий в $3 \div 6$ мкм. Английская фирма *Cutanit* выпускают пластины из твёрдого сплава, на поверхности которой находится очень тонкий (0,5 мкм) слой карбида титана, а затем слой из карбонитрида, переходящий в чистый нитрид. При комбинированном покрытии $\eta_1(Co_3W_3C)$ – фаза отсутствует в подслое [2].

Государственным научно-производственным предприятием «Технология» (г. Комсомольск-на-Амуре) предложен способ получения твердосплавного инструмента из сплава ВК6 с нанесённым слоем титана методом конденсации с ионной бомбардировкой [102]. Техническим результатом такого решения

явилось повышение эксплуатационных свойств инструмента для тяжелых условий резания. Это достигается обеспечением градиента свойств в поверхностных слоях инструмента, в частности, изменение модуля упругости и микротвердости в поверхностных слоях твердосплавного изделия обеспечивает рост трещиностойкости и прочности поверхностных слоев. Это в сочетании с высокой износостойкостью и термостойкостью изделия обеспечивает существенный рост (в 2 и более раза) работоспособности инструмента. Такой результат по обеспечению требуемого градиента свойств поверхностных слоев инструмента получается в результате образования карбидов титана (и других дисперсных фаз) в сплавах группы ВК при окончательном спекании. Для этого на предварительно спеченную основу авторы [102] наносили слой титана, который в качестве легирующего элемента основы при окончательном спекании образует карбиды титана с различной стехиометрией на глубинах поверхностных слоев. Для обеспечения функции легирования слой титана наносили толщиной $1,5 \div 3,0$ мкм. Для образования дисперсных фаз ($TiWC$, $TiCo$, WCo различной стехиометрии) перед нанесением слоя титана необходимо обеспечить возможность его проникновения на определенные глубины поверхностных слоев предварительно спеченной основы и иметь в основе определенную связанность кобальта, вольфрама, углерода. Наилучшим образом это удовлетворяется при температуре спекания $1100 \div 1250$ °С, причем меньшей температуре предварительного спекания соответствует большая толщина наносимого затем слоя титана. Нанесение слоя титана возможно любым методом (т. к. пористость изделия и связанность кобальта, вольфрама, углерода обеспечены при предварительном спекании), но технологически удобнее (за счет ионной очистки и активации поверхности изделия) это осуществлять методом конденсации с ионной бомбардировкой.

В патенте [103] авторы предлагают использовать многослойные твердые сплавы, обладающие повышенной стойкостью против износа, сколов и оплавления. Они состоят из внутреннего, промежуточного и поверхностных слоёв. Внутренний слой содержит отдельно или совместно карбиды, нитриды, бориды

и оксиды элементов IVa, Va и VIa групп и их твёрдые растворы, промежуточный – отдельно или совместно оксиды *Al* и *Zr* и их твёрдые растворы, наружный – столбчатую структуру карбонитридов *Ti*. Описаны структуры отдельных слоёв, приведены составы и свойства предлагаемых твёрдых сплавов.

Авторы патента [104] предлагают использовать изделие из твёрдого сплава или металлокерамики с единственной или несколькими граничащими друг с другом поверхностями. Под поверхностью или под одной из них находится слой толщиной $2 \div 100$ мкм. Этот слой содержит $2 \div 25$ % связующего металла и более 25 % нитрида или карбонитрида одного или нескольких металлов IVa группы периодической системы и более 10 % карбидов или карбонитридов V, *Nb*, *Ta* и/или *Cr*, остальное – *WC*. Под ним расположен второй слой толщиной $2 \div 40$ 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 оксид-карбонитридов *W*; *Mo*; *V*; *Ta*; *Nb*; *Cr* и/или более 5 % растворённого в твёрдосплавной фазе *V*; *Ta*; *Nb* и более 2 % *Cr*; *W*; *Mo*; и более 15 % связующего вещества. Под вторым слоем имеется переходная зона толщиной $2 \div 100$ мкм, состав которого постепенно меняется в сторону состава сердцевины изделия.

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

Известны работы по использованию в качестве покрытий оксида алюминия. Так, шведская фирма *Sandvik Coromant* начала выпускать пластины с покрытием из оксида алюминия на слое из карбида титана [2].

В Институте сверхтвёрдых материалов НАН Украины [2] разработан способ получения сплавов с переменным содержанием кобальта по высоте пластин для горнобурового инструмента методом пропитки спечённого твёрдого сплава. Благодаря этому представляется возможным по высоте образца 8 см изменять состав сплавов от ВК20 до ВК2, вследствие чего рабочая часть пластин имеет износостойкость, равноценную сплаву ВК2, а основа способна выдерживать значительные напряжения изгиба.

Разработанные в Киевском политехническом институте опытные твёрдосплавные свёрла диаметром более 15 мм с сердцевиной из высококобальтового сплава ВК15, а периферийные участки из малокобальтовых сплавов ВК6 или ВК8, показали увеличение производительности при сверлении на $50 \div 70$ %. В этом случае более прочная сердцевина выдерживает ударные нагрузки, а более твёрдая режущая кромка обладает повышенной износостойкостью [2].

Аналогичные работы проводились в ФГУП ВНИИТС [105, 106], которые основывались на теоретических возможностях получения градиентной прочности твёрдого сплава от вязкой и высокопрочной сердцевины до износостойкой поверхности. Известен способ получения твёрдого сплава с переменным содержанием связки, когда при прессовании заготовки пластины изменяется состав от поверхности к сердцевине: ВК3 – ВК6 – ВК10 – ВК15, однако, недостатком данного способа является проблематичность дозирования засыпки несколькими питателями матрицы пресс-автомата при высоте пластины 4,75 мм, что на практике не позволяет получить пластину с оптимальным сочетанием износостойкости, твёрдости и вязкости. Задачей технического решения явилось создание способа, позволяющего получить пластину из слоистого градиентного материала с вязкой сердцевиной и более твёрдым поверхностным слоем, что обеспечивает её стойкость при обработке различных материалов. Поставленная задача решается в следующем порядке: прессование смеси порошков тугоплавких соединений и кобальта, предварительное спекание, поверхностное легирование, окончательное спекание и нанесение износостойкого покрытия. Предварительное спекание проводят при температуре $830 \div 900$ °С, а поверхностное легирование осуществляют пропиткой суспензий из порошка низкокобальтового твёрдого сплава в смеси спирта и глицерина в соотношении 2:1 в ультразвуковом поле в течение $4 \div 8$ мин. Использование ультразвукового поля позволяет взвешивать частицы порошка в суспензии, делает их подвижными, внедряет дисперсную компоненту в поры заготовки твёрдого сплава. Таким образом, градиентная пластина состоит из вязкой сердцевины, которая служит демпфером и хорошо гасит ударные нагрузки, но может не обладать высокой износостойкостью.

стойкостью, а переходная зона – «поверхность пластины – покрытие» отвечает за свойства пластины, зависящие от её конкретного применения. Переходная зона формируется таким образом, чтобы она обладала оптимальным сочетанием износостойкости, твёрдости и вязкости. Толщина переходной зоны должна быть не менее 300 мкм. Это связано с тем, что эффективный износ пластины находится на этом уровне. В качестве примера можно описать изготовление градиентной пластины из твёрдого сплава, полученной в данном институте. Пластина из сплава ВК20 предварительно спекалась при температуре 850°C, затем подвергалась пропитке методом погружения в суспензию, состоящую из спирта и глицерина состава 2:1 и содержащую частицы твёрдого сплава ВК3М (при концентрации 40 %). Пропитка осуществлялась в ультразвуковой ванне в течение 5 минут. После этого пластинка проходила второе окончательное спекание при температуре 1380 °C в атмосфере водорода, после чего на её поверхность наносилось многослойное покрытие из парогазовой фазы. В результате получилась градиентная пластина, имеющая сердцевину из ВК20, переходную зону толщиной не менее 250 мкм, которая состояла из смеси крупных зёрен сплава ВК20 и зёрен ВК М толщиной 150 мкм и ровного слоя мелкозернистого сплава ВК3М. Концентрация кобальта была переменной по сечению слоя и колебалась от 6 % у поверхности до 20 % к середине пластины. Сверху имелось покрытие, состоящее из $TiC / TiCN / TiN$ общей толщиной $5 \div 11$ мкм.

В работе [107] описывается износостойкое ионно-плазменное многослойное покрытие на твёрдом сплаве, состоящее из нижнего, промежуточного и верхнего слоёв. Нижний и верхний слой состоят из нитрида титана и циркония, содержат титана $47 \div 53$ % и циркония $53 \div 47$ %; промежуточный слой содержит 100 % титана, общая толщина покрытия составляет 6 мкм.

В настоящее время у нас в стране и за рубежом стали применять всевозможный режущий инструмент с алмазным покрытием [108 – 113]. Так, учёные США [113] предлагают режущий инструмент, состоящий из алмазной прессовки, спечённой под сверхвысоким давлением и высоких температурах, и из твёрдосплавной подложки $WC + Co$, непосредственно связанной со спечённой

алмазной прессовкой посредством спекания и твёрдой пайки с основой инструмента через твёрдосплавную подложку. Твёрдая пайка проводится с использованием припоя на основе Ag ($30 \div 70 \% Ag + Cu, Zn, Ni$) при температуре $700 \div 800$ °C. Отношение толщины твёрдосплавной подложки к толщине слоя спекённой алмазной прессовки должно находиться в пределах $0,8 \div 3,0$. Толщина алмазного слоя должна составлять $0,05 \div 0,5$ мм (предпочтительно $0,12 \div 0,36$ мм), а толщина твёрдосплавной подложки $0,1 \div 0,9$ мм. Размер зерна алмаза в прессовке должен находиться в пределах $1 \div 10$ мкм. Термические напряжения на поверхности режущей кромки инструмента во время или после твёрдой пайки алмазной прессовки к телу инструмента через твёрдосплавную подложку должны быть сжимающими и находиться в пределах $0,3 \div 0,4$ ГПа.

1.3.4 Высокоэнергетическое воздействие на карбидовольфрамовые твёрдые сплавы

Большой резерв повышения долговечности твёрдосплавных изделий заключается в применении поверхностных методов упрочнения с использованием различных источников внешних высокоэнергетических воздействий. Данные методы в настоящее время находят широкое применение при изготовлении различного инструмента, обеспечивая ему повышение эксплуатационной стойкости в несколько раз [114 – 117].

Лазерная обработка твёрдосплавного инструмента является одним из эффективных способов повышения его стойкости. В этом случае изменения претерпевают как карбидная, так и Co – фаза сплавов. Исследования структурных превращений в зоне лазерного воздействия низкокобальтовых твёрдых сплавов ВК6, ВК8 выявили определяющую роль тонкой структуры в повышении стойкости к износу карбидной системы [115, 116].

В статье [117] с целью изучения влияния импульсного лазерного излучения на твёрдые сплавы системы $WC - Co$ исследовалась тонкая кристаллическая структура карбидной фазы сплавов ВК6, ВК20 в зоне облучения. В экспериментах использовалась модернизированная лазерная установка «Квант – 16»

с длиной волны излучения $\lambda = 1,06$ мкм. Обработку проводили при плотности энергии $J = 0,8 \div 2,0$ Дж/мм² и длительности импульса $\tau = 8 \div 11$ мс. В соответствии с рекомендациями по лазерной импульсной обработке твёрдых сплавов группы ВК в работе [118] использовались режимы как однократного ($N = 1$), так и многократного ($N = 10$) облучения. По результатам исследований [117, 118] на поверхности образцов формировалась зона обработки, представляющая собой последовательность пятен облучения с равномерным распределением плотности энергии по сечению пучка в каждом пятне, с коэффициентом перекрытия между пятнами не более 0,2.

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/мм² ($N = 1$) и J более 1,6 Дж/мм² ($N = 10$), для сплава ВК6, а для сплава ВК20 изменение фазового состава зафиксирован только при многократном облучении с J более 1,6 Дж/мм².

Лазерная обработка приводит к наклёпу зёрен α - WC . В этом случае для низкокобальтовых сплавов максимальная степень дефектности кристаллической структуры карбидной фазы наблюдается при J более 1,5 Дж/мм², $N = 1; 10$ [116, 117, 119].

О наклёпе в карбидных зёрнах при импульсном лазерном воздействии также свидетельствует определение размеров блоков и величин микроискажений кристаллической решётки WC – фазы [120].

При облучении сплава ВК20 в состоянии поставки качественно картина процессов, описывающая тонкую структуру WC – фазы по отношению к сплаву ВК6, не меняется. Наблюдаемое в ряде случаев уменьшение плотности дислокаций на 10 ÷ 20 % свидетельствует о наличии деформированных зёрен α – WC в зоне лазерного влияния. При этом степень искажённости решётки карбидной фазы достаточно высока и превышает исходную на 20 ÷ 50 %. Последнее явление особенно проявляется при многократном облучении сплавов.

Учитывая, что в сплаве ВК20 число контактов WC – WC , а также их площадь намного меньше, чем в сплаве ВК6, и контактные усилия при деформации

на межкристаллитных границах значительно превышают таковые в сплавах с меньшим содержанием Co . Авторы [117] утверждают, что пластическая деформация в карбидах высококобальтовых сплавов протекает более интенсивно и её первые признаки появляются при многократном ($N = 10$) облучении при меньших уровнях плотности энергии излучения.

В работе [121] показано, что предварительная импульсная лазерная обработка поверхности твёрдого сплава ВК8 влияет на кинетику окисления твёрдого сплава. Установлена корреляция между электрической прочностью полиоксидной структуры, формирующейся на поверхности твёрдых сплавов, и износостойкостью изготовленных из них режущих инструментов. Предварительная лазерная обработка поверхности твёрдосплавного режущего инструмента приводит к повышению износостойкости.

Работами [122, 123] было изучено влияние микроволнового электромагнитного облучения на служебные свойства вставок из твёрдого сплава на основе WC . Так, в [122] твёрдосплавный режущий инструмент на основе карбида WC подвергали микроволновому электромагнитному облучению на частоте 2,45 ГГц. Методами рентгенографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и измерения твёрдости изучали влияние микроволнового облучения на структурные изменения, состояние Co – связки и прочность инструмента со вставками WC . Авторами установлено, что активация зёрен, избирательный нагрев зёрен WC и образование смешанной фазы $W_2C - Co$ улучшают служебные свойства вставок из твёрдого сплава на основе WC .

При исследовании влияния комплексной модификации, включающей в себя ионно-плазменное нанесение покрытий TiN и TiC с последующим облучением мощным ионным пучком [124] было установлено существенное повышение износостойкости твёрдого сплава системы $WC - TiC - Co$.

Автором работы [125] для повышения срока службы режущему инструменту рекомендуется на поверхность твёрдого сплава наносить износостойкое ионно-плазменное покрытие, после чего модифицировать его воздействием лазерного излучения.

В Омском государственном университете исследованы структурно-фазовые изменения в приповерхностных слоях твёрдого сплава при модификации его мощными ионными пучками [2]. Изучена эволюция структурно-фазового состояния приповерхностных слоёв, инициированная послерадиационным отжигом. Представлены кинетические зависимости изнашивания модифицированных твёрдых сплавов в условиях резания. В этом же вузе авторы работы [126] проводили исследование износостойкости инструментальных материалов, подвергнутых комплексной обработке, в условиях резания конструкционных сталей в широком диапазоне скоростей резания. На твёрдосплавные режущие пластины марки ВК8 ($WC - 92 \%$, $Co - 8 \%$) наносили покрытие TiN методом конденсации с ионной бомбардировкой. Комплексная модификация по сравнению с ионно-плазменной и ионно-лучевой обработкой обеспечивает снижение интенсивности изнашивания по задней поверхности режущего инструмента. Комплексное упрочнение приводит к повышению износостойкости твёрдых сплавов при обработке сталей на высоких скоростях резания в $1,5 \div 2$ раза. Наибольшее повышение износостойкости комплексной модификацией достигается после ионно-лучевой обработки с плотностью тока $j = 150 \text{ А/см}^2$.

Работы [127 – 131] посвящены изучению воздействия мощного ионного пучка на изменения структуры и свойств поверхностных слоёв твёрдых сплавов. Так, в работе [127] рассмотрено изменение структуры твёрдого сплава на основе карбидов вольфрама и титана после импульсного облучения мощным ионным пучком наносекундной длительности. Облучение при фиксированных параметрах пучка и последующая термическая обработка приводит к изменению фазового состава материала и тонкой кристаллической структуры, что вызывает значительное улучшение его физико-механических свойств и повышает износостойкость изготовленного из него инструмента. Работой [131] установлено, что импульсное облучение приводит к формированию квазипериодической мезоструктуры во всём объёме твёрдого сплава. Импульсное облучение позволяет получить на твёрдом сплаве одновременно высокие и регулируемые значения твёрдости, прочности и пластичности.

Работой [128] авторами зафиксированы подобные изменения свойств твёрдого сплава ВК8, что и в работе [127], под влиянием облучения ионами Ar^+ с энергией 40 кэВ и флюенсом $1,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при температуре мишени в интервале $120 \div 700 \text{ }^\circ\text{C}$. Обнаружено, что облучение приводит к росту микротвёрдости на $30 \div 40 \%$, причем наибольшее упрочнение наблюдается в интервале температур $400 \div 600 \text{ }^\circ\text{C}$. Упрочнение так же, как и изменения микроструктуры, простирается на глубину до $30 \div 35 \text{ мкм}$ от облученной поверхности, что свидетельствует о наличии «эффекта дальнего действия». Основным параметром, определяющим характер формирующегося рельефа и фазовый состав поверхностных слоёв, является плотность энергии ионного пучка.

Методом рентгеноструктурного, растровой туннельной микроскопии и изменения рельефа поверхности исследовано влияние обработки мощным ионными пучками углерода с разными параметрами [129, 130] на твёрдых сплавах марок Т14К8, ВК8, Т5К10 (энергия $E = 300 \text{ кэВ}$, интервал плотностей ионного тока $100 \dots 150 \text{ А/см}^2$, число импульсов от двух до четырёх).

В работах [132 – 135] изучалось влияние электронного облучения на структурно-фазовые превращения твёрдых сплавов. Работами [132, 133] показано, что дозовые зависимости параметров решётки WC и Co существенно отличаются для сплавов в состоянии поставки и для сплавов, с поверхности которых электролитическим травлением удалён либо кобальт, либо карбид вольфрама. При облучении уменьшаются микронапряжения, размер и объём первичных зёрен WC . Предполагается, что в твёрдом сплаве протекают радиационно-стимулированные процессы «упорядочения – разупорядочения» карбидов вольфрама и перераспределение частиц карбида вольфрама в кобальте (сегрегации), которые раньше не учитывались.

В работе [134] исследовано изменение структуры и некоторых механических характеристик твёрдого сплава при электронном облучении с разной энергией и плотностью потока. Полученные результаты обсуждаются в предположении возникновения под облучением направленных потоков радиационных дефектов и связанных с ними потоков разносортных атомов, приводящих к из-

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

Сотрудниками Томского политехнического университета предложена новая технология упрочнения твёрдосплавного и алмазосодержащего породоразрушающего инструмента и последующее облучение его малыми дозами гамма-квантов, описанная в [2]. Криогенная обработка проводится путём погружения породоразрушающего инструмента в жидкий азот на $15 \div 20$ мин., после чего производится его облучение гамма-квантами источника «Кобальт–60» на облучательной установке «Исследователь» при мощности дозы 20 Р/с. Экспозиционная доза составляла около 10^6 Р. Результаты свидетельствуют о том, что комплексная криогенно-радиационная обработка породоразрушающего инструмента приводит к увеличению его ресурса.

Работами [136 – 138] установлено упрочнение твёрдого сплава при его облучении гамма-квантами, вследствие чего повышается ресурс его работы из-за повышения износостойкости. В работе [137] обработка ведётся дозами гамма-излучения в интервале от $6 \cdot 10^2$ до $6 \cdot 10^3$ рентген.

Авторы работ [139 – 141] для увеличения износостойкости изделий из твёрдых сплавов предлагают обрабатывать их путём воздействия α -частицами высоких энергий в интервале от $2 \cdot 10^{11}$ до $2,4 \cdot 10^{13}$ см⁻².

Работой [142] на пластины из твёрдого сплава рекомендуется воздействовать импульсным электрическим током с частотой 50 Гц с удельной энергией $1,48 \div 3,5$ Дж/мм³ и длительностью воздействия $0,1 \div 0,5$ с. Данная обработка экономична, повышает стойкость и стабильность свойств твёрдого сплава и не требует больших затрат времени и материалов.

В настоящее время предложены новые способы модифицирования поверхности с помощью электроразрядной обработки [143] и ионными пучками [144]. Способ электроразрядной обработки позволяет получать твёрдую по-

верхность изделия и осуществлять выравнивание верхнего слоя. Если в качестве электрода использовать твёрдый сплав, упрочнённый слой может быть получен при обычных условиях. Процесс начинается от эрозии электрода при нагреве от электрического разряда. Затем материал изнашиваемого твёрдого сплава покрывает поверхность изделия с образованием твёрдого слоя. Однако после двух и более разрядов рабочие характеристики слоя и его твёрдость недостаточные из-за чрезмерной шероховатости поверхности. Для улучшения качества слоя авторы изучали влияние ширины зазора на свойства слоя. Увеличение ширины зазора между электродом и обрабатываемым изделием позволяло уменьшить шероховатость и улучшить рабочие характеристики слоя.

В работе [145] выполнены сравнительные исследования структуры, фазового состава и стойкости к абразивному изнашиванию покрытий $WC-Co$, напылённых детонационно-газовым методом с применением порошков одинакового химического состава, но отличающихся структурой частиц вследствие изготовления по различным технологиям. Установленные закономерности эволюции структуры на различных стадиях её формирования – от исходного порошка до покрытия – позволяют прогнозировать физико-технические свойства покрытия. Порошки с увеличенной пористостью более чувствительны к воздействию газовой среды в процессе напыления покрытия, вследствие чего в системе «порошок–покрытие» происходят более значительные изменения фазового состава. Применение порошков с увеличенной пористостью частиц позволяет получить более пористые покрытия с более низкими характеристиками стойкости к изнашиванию.

Сотрудниками Института физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) [146] с помощью электронно-лучевой технологии предложен способ повышения износостойкости рабочих поверхностей инструментов, изготовленных из твёрдых сплавов. Этот способ заключается в создании в поверхностных слоях объёмной концентрации твёрдых растворов замещения. Эта цель достигается тем, что после азотирования (азотирование поверхности производится в диапазоне энергий $5 \div 10$ кэВ при давлении $2 \div 7 \cdot 10^{-2}$ Па в течение $5 \div 7$

мин.) производят облучение с дозой $5 \cdot 10^{16} \div 10^{18}$ ион/см², причём в начале проводят облучение ионами циркония, затем ионами молибдена и снова циркония. Использование для имплантации ионов Zr^+ , Mo^+ , обусловлено возможностью создания твёрдых растворов замещения и значительной карбидо- и нитридообразующей способностью этих металлов. Поэтому помимо образования твёрдых растворов возможно образование соответствующих соединений. Внедрённые в матрицу ионы циркония являются своеобразными центрами образования твёрдых растворов, при этом происходит сильное разупорядочение структуры поверхностного слоя. Последующая имплантация ионами Mo^+ стабилизирует разупорядоченное состояние, а также позволяет сместить атомы Zr из узлов решётки. В следующей операции облучения ионами Zr^+ происходит «вколачивание» атомов Mo в более глубокие слои за счёт эффективности атомов отдачи. Это обеспечивает перемешивание и обмен внедрёнными атомами Zr и Mo , в результате чего их концентрация выравниваются. При обработке режущего инструмента предлагаемым способом переходного слоя не образуется. Предлагаемый способ позволяет повысить стойкость твёрдосплавного режущего инструмента до 5 раз по сравнению с исходным твёрдосплавным инструментом.

Работой [147] с помощью ионно-лучевой вакуумной технологии была повышена износостойкость твёрдого сплава ВК8 в 1,7 твёрдость в 1,3 раза. Сущность данной технологии – имплантация в приповерхностные слои упрочняемого твёрдого сплава ионов Zr^+ и C^+ импульсами с частотой (ν) и длительностью τ , выбираемых из соотношения $\tau \cdot \nu = 2 \cdot 10^{-3} \div 15 \cdot 10^{-3}$.

1.3.5 Использование нанотехнологий при изготовлении твёрдых сплавов и покрытий

Несмотря на использование твёрдых сплавов в различных отраслях промышленности, проблема улучшения их эксплуатационных характеристик остаётся актуальной.

В настоящее время достаточно остро стоит вопрос обработки абразивно-твёрдых материалов (точение без охлаждения титановых, магниевых и алюми-

ниевых сплавов). В этих условиях инструментальный материал должен обладать повышенными показателями износостойкости, прочности и жаропрочности. Этим свойствам в наибольшей степени отвечают наноразмерные твёрдые сплавы $WC - Co$ [148]. Примеров применения нанофазных сплавов при точении, сверлении, фрезеровании ещё немного, но они показывают перспективность их использования в более жёстких условиях по сравнению с субмикрометровыми твёрдыми материалами. Отмечается [148], что при сверлении электронных плат инструмент из ультрадисперсных твёрдых сплавов в $2 \div 3$ раза превосходит по стойкости тот, что изготовлен из стандартных сплавов.

В создании карбидовольфрамовых твёрдых сплавов и покрытий с наноструктурным подходом характеризуются тем, что размер основных структурных составляющих находится в интервале от $1 \div 2$ до 100 нм [149 – 153]. Наноструктурные сплавы и покрытия на них отличаются высокими показателями твёрдости, прочности, других физико-механических и физико-химических свойств, поэтому производство порошка карбида вольфрама с минимальным размером частиц – необходимое условие для создания особомелкозернистых сплавов.

В таблице 1.1 представлена продукция некоторых зарубежных фирм, выпускающих твёрдых сплавов с ультрадисперсной структурой.

Некоторые зарубежные компании используют исходные наноразмерные смеси, однако, из-за роста зерна карбида вольфрама в процессе спекания пресовок из твёрдосплавной смеси получают сплав только субмикрометрового класса. В Йоханнесбургском университете (ЮАР) была сделана попытка создать наноразмерные сплавы $WC - Co$ (10, 12 и 15 % Co) с добавкой 10 % карбида ванадия при использовании интенсивного размола в течение 240 ч [152]. Размер исходного порошка карбида вольфрама – 1 мкм, карбида ванадия – менее 0,5 мкм. Смесь карбидов размалывали на протяжении 120 ч, а затем после добавки к ним кобальта – ещё 120 ч. Спекание проводили в вакууме под давлением при разных температурах. После этого минимальный размер зёрен WC составлял 0,4 мкм независимо от величины частиц взятого карбида ванадия. Вто-

рая карбидная фаза $(V,W)C$ имела размер 2 мкм. Сплав оказался очень хрупким, с пониженными прочностью, вязкостью и пластичностью.

Таблица 1.1 – Состав и свойства твёрдых сплавов с ультрадисперсной структурой [152]

Фирма	Марка сплава	Состав, % (масс.)			TRS	HV, ГПа
		WC	Co	Легирующие добавки	Н/мм ²	
«Carbide Alloy Corp.» (США)	MG 6	97	3	-	1850	20,2
«Carbide Alloy Corp.» (США)	MG 12	94	6	-	2000	17,8
«Carbide Alloy Corp.» (США)	MG 20	87,5	10	2,5	3000	15,8
«Carbide Alloy Corp.» (США)	MG 30	85,0	15	+	3800	13,6
«Hertel Kennametal AG» (Германия)	KF 1	93	6	1	3000	17,2
«Krupp-Widia» (Германия)	THM-F	-	-	-	3000	18,0
«Boat Int.» (Германия)	-	94	6	+	-	21,8
«Boat Int.» (Германия)	-	92	8	+	-	18,0
«Boat Int.» (Германия)	-	90	10	+	-	17,2
«Boat Int.» (Германия)	-	85	15	+	-	15,0
Примечание: TRS – предел прочности при изгибе при трёхточечном нагружении						

Зарубежные фирмы в промышленном масштабе производят наноразмерные, ультрадисперсные и субмикрометровые порошки карбида вольфрама для

твёрдых сплавов либо из вольфрама, восстановленного из его синего оксида (полученного из мета- или паравольфрамата аммония), после карбидизации при $t = 1350 \div 1400$ °С, либо быстрым карботермическим восстановлением, а наноразмерные смеси карбида вольфрама с кобальтом – из предварительно подготовленных солевых растворов вольфрама и кобальта, подвергнутых сушке распылением и конвективной обработке в кипящем слое в среде углеродосодержащих газов [152].

В работах [154, 155] рассмотрены методы получения ультрадисперсных (нано-) систем различных материалов, в том числе вольфрама и его карбида. В США в спечённых образцах получали размер зёрен WC-фазы – $0,25 \div 0,5$ мкм, имелись отдельные зёрна до 1,0 мкм. Шведская фирма «*Sandvik Coromant*» производит различные марки твёрдых сплавов WC – Co с добавкой карбидов тантала и ниобия со средним зерном WC – фазы около 1,0 мкм и твёрдостью $HV = 17,5 \div 18,5$ ГПа.

Более перспективной является схема, развиваемая в России [156, 157], предусматривающая проведение плазмохимического восстановительного синтеза оксидов металлов в водороде в присутствии углеводорода с получением нанопорошков тугоплавких металлов и соединений. Монокарбид вольфрама образуется при температуре ниже температуры начала рекристаллизации его частиц, поэтому удаётся получить порошок, по химическому и фазовому составу отвечающий требованиям твёрдосплавной промышленности, но в десятки раз более мелкий.

Задача компактирования наноразмерных порошков представляет собой сложную научную и технологическую проблему [152]. Из-за повышенного межчастичного трения, мешающего частицам свободно перемещаться, имеется ряд трудностей для использования традиционного способа прессования смеси порошкообразных компонентов в стальной пресс-форме. Очевидна предпочтительность применения высокоинтенсивных кратковременных методов – горячего прессования, взрывного формования и др. Кратковременный нагрев в этом

случае уменьшает рекристаллизационный рост зёрен карбидов при спекании и способствует сохранению их малого размера в структуре сплава.

Наиболее изученным методом компактирования ультрадисперсных порошков является горячее прессование в графитовых пресс-формах в вакууме [158] как альтернатива традиционному жидкофазному спеканию смесей $WC-Co$.

По мнению авторов [159] перспективными является изготовление нанопорошков тугоплавких соединений методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

На семинаре в Австрии Л.И. Клячко (Россия) сообщил о разработанной технологии производства изделий из наносплавов $WC-Co$ [160]. Размер в сплаве зерна WC – фазы составлял $0,2 \div 0,5$ мкм с $HV = 17,5 \div 20,0$ ГПа.

Методами высокоэнергетического размола авторами [161] приготовлена смесь $WC-Co$ с добавкой 1 % лантана с размером зерна WC – фазы около 10 нм. После уплотнения и спекания сплав имел «сверхмелкие» зёрна и повышенные механические свойства.

В ряде работ [162, 163] отмечается, что улучшить эксплуатационные характеристики твёрдого сплава $WC-Co$ возможно не только применением наноразмерного карбида вольфрама, но и за счёт его небольших добавок (1 – 8 %) в обычную смесь $WC-Co$.

В работах [164, 165] предложен двухстадийный процесс обработки в термической плазме для формирования наноразмерного карбида вольфрама. Средний размер получаемых частиц WC составлял $20 \div 80$ нм. Сплав $WC-6\%$, полученный компактированием наноразмерных смесей с помощью метода горячего прессования, имеет размер зёрен WC – фазы $0,1 \div 0,4$ мкм. Достигнут предел прочности был на 20 % выше, чем у обычного ВК6, микротвёрдость – 21,0 ГПа.

Авторы работы [166] наноструктурный порошок из твёрдого сплава $WC-Co$ синтезировали с помощью нового метода, названного «интегральной механотермической активацией». В результате ниже $1000^\circ C$ из исходной порошко-

вой смеси $WO_3 + CoO$ + графит был синтезирован наноструктурный порошок $WC-Co$. Далее авторы проводили уплотнение полученного порошка методами скоростного газопламенного напыления и спекания в твёрдом состоянии. Показана возможность превращения наноструктурного порошка $WC-Co$ в покрытия. В результате этого получали массивные изделия со свойствами, превосходящими по свойствам традиционных крупнозернистых твёрдых сплавов.

Во всех отечественных и зарубежных публикациях отмечается невозможность производства наноразмерных твёрдых сплавов без введения ингибиторов роста, к которым относятся карбиды ванадия, тантала, хрома и ниобия [152].

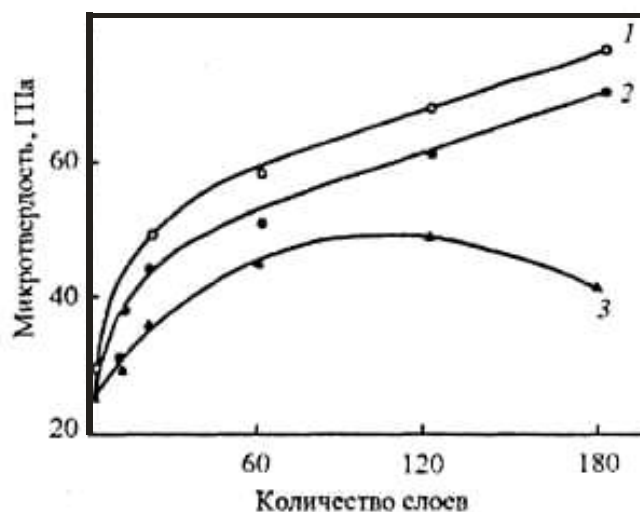
Наноразмерные твёрдые сплавы по прочности не уступают субмикрометровым, но значительно превосходят их по твёрдости, износостойкости и вязкости. Факт увеличения прочности с измельчением зерна WC -фазы в наноразмерных сплавах $WC-Co$ требует объяснения, так как не вытекает из существующих в настоящее время теорий прочности твёрдых сплавов [2, 167].

Помимо использования карбидовольфрамowych наноккомпозитных твёрдых сплавов в настоящее время вызывает практический интерес применение на них наноккомпозитных покрытий.

Общеизвестно значение традиционных сверхтвёрдых материалов на основе алмаза и нитрида бора, находящихся широкое применение в инструментальной и горнодобывающей отрасли. Автор работы [151] показал влияние толщины слоёв в многослойном наноструктурном покрытии TiN / NbN , TiN / ZrN и TiN / CrN на микротвёрдость при общей толщине всех плёнок 2 мкм (рисунок 1.4). Во всех случаях выявлено значительное увеличение микротвёрдости с уменьшением толщины слоёв (т.е. с увеличением их количества) и, соответственно, с увеличением числа поверхностей раздела, являющихся стопорами на пути распространения дислокаций и трещин.

В таблице 1.2 приведены некоторые свойства покрытий с толщиной $2 \div 3$ мкм, которые являются как традиционными (№ 1 – № 3), так и наноструктурными (№ 4 – № 8).

В наноструктурных покрытиях, приведённых в таблице 1.2, реализована идея создания сверхтвёрдого и термоустойчивого нанокомпозита, в котором нитридные наночастицы (TiN , $(Ti, Al)N$ и др.) расположены в аморфной нитридо-кремниевой матрице (рисунок 1.5).



1 – TiN/NbN ; 2 – TiN/ZrN ; 3 – $TiN-CrN$

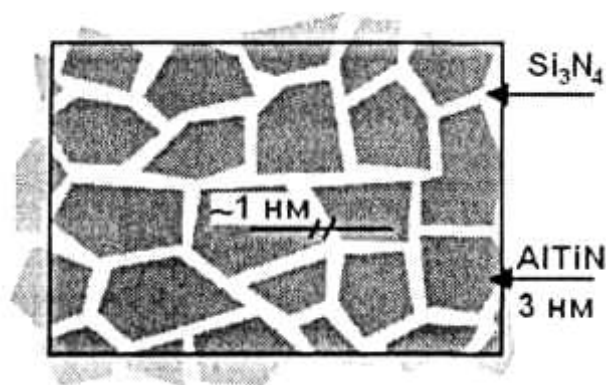
Рисунок 1.4 – Влияние толщины слоев в многослойных пленках на микротвердость

В работе [168] представляются исследования гетерогенной системы «подложка – покрытие». В качестве основного объекта исследования выбрано покрытие на основе нитрида титана TiN с размерами зёрен $20 \div 25$ нм, легированное такими элементами, как Si , B , Al , Y , Ni и др. Роль подложки выполнял сплав ВК8.

В тонких гетерофазных покрытиях возможны структурные факторы, существенно повышающие их прочностные свойства. Прежде всего, как предполагается в [169 – 171], формирование сверхтвёрдости в нанокомпозитах связано с высоким уровнем внутренних напряжений. В таких покрытиях обнаружены высокие внутренние напряжения сжатия, превышающие значение 10 ГПа [170, 172 – 175]. Однако при их релаксации до обычных значений $\sigma = 0,5 \div 1,0$ ГПа сверхтвёрдость покрытий сохраняется.

Таблица 1.2 – Номенклатура и некоторые свойства покрытий (толщина $2 \div 3$ мкм)

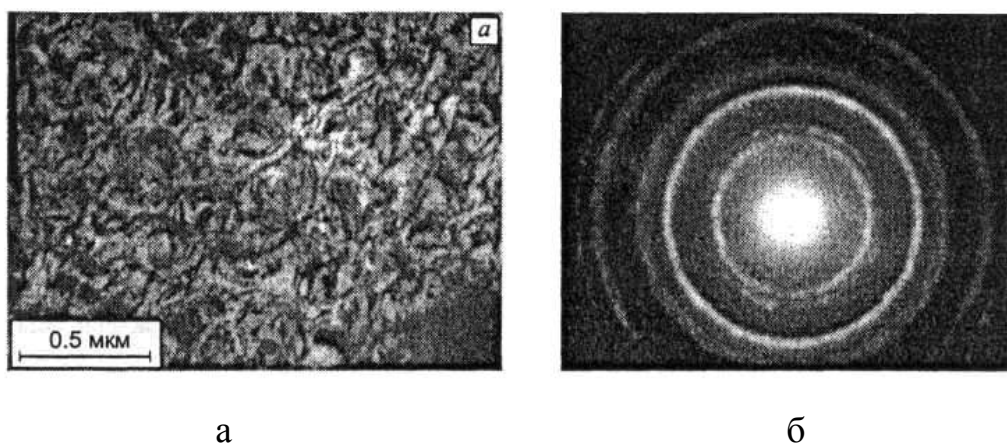
№	Состав	H_V , ГПа	Термическая стабильность, °С	Шероховатость R_a , мкм	Коэффициент трения f
1	TiN	25	~ 550	$0,08 \div 0,12$	0,55
2	$(Ti, Al)N$	33	>900	$0,10 \div 0,13$	0,5
3	$(Ti, Al)N-SiN$	33	~ 850	$0,13 \div 0,13$	0,6
4	$(Al, Ti)N-SiN$	43	>1000	$0,10 \div 0,15$	-
5	$(Ti, Al)N-SiN$	39	~ 900	$0,10 \div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

Рисунок 1.5 – Схематичное изображение нанокompозитной пленки $(Al, Ti)N-Si_3N_4$

С этой целью авторы исследовали нанокompозитные покрытия $Ti-N-Cu$, $Ti-B-N$.

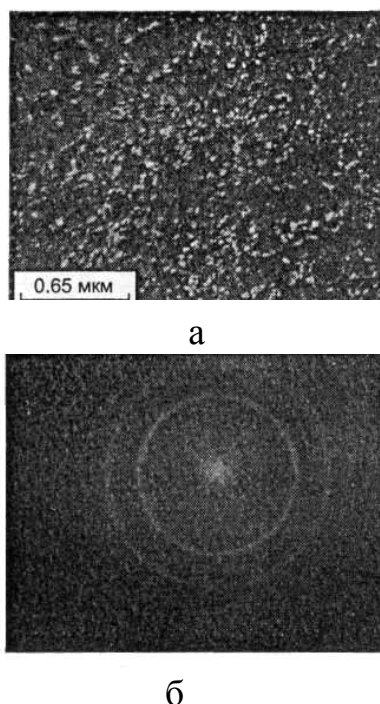
В покрытии $TiN-Cu$ микроструктура прилегающего к подложке тонкого слоя покрытия (h менее 150 нм) неоднородна. Её характерной особенностью является нанокристаллическое состояние, с близким по форме к равновесному, зерном размером d менее $20 \div 25$ нм. Существенное изменение микроструктуры наблюдается с увеличением толщины покрытия (рисунок 1.6).

В покрытиях системы $Ti-Si-B-N$ обнаруживается двухуровневая структура с размером зерна TiN $d = 0,1 \div 0,2$ мкм и их фрагментацией на области размером $15 \div 20$ нм (рисунок 1.7, 1.8).



а – светлопольное изображение; б – картина дифракции

Рисунок 1.6 – Структура нанокompозитного покрытия $TiN-Cu$ на расстоянии $2 \div 3$ мкм от поверхности сопряжения с подложкой



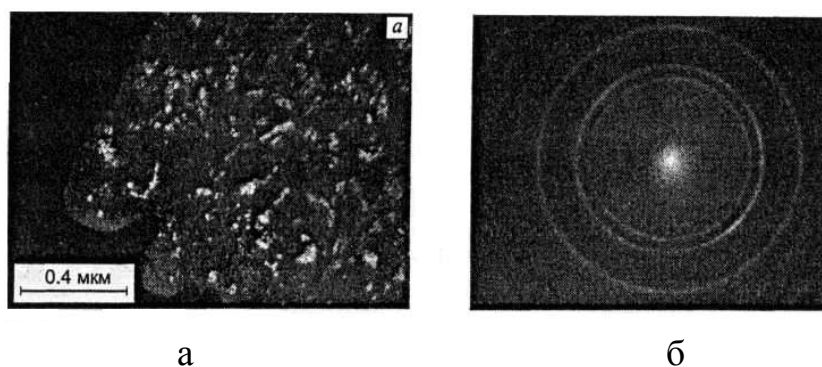
а – темнопольное изображение; б – картина дифракции

Рисунок 1.7 – Структура покрытия $Ti-Si-B-N$, осажденного при температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Примеры кривых «нагрузка–разгрузка» при наноиндентировании приведены на рисунке 1.9.

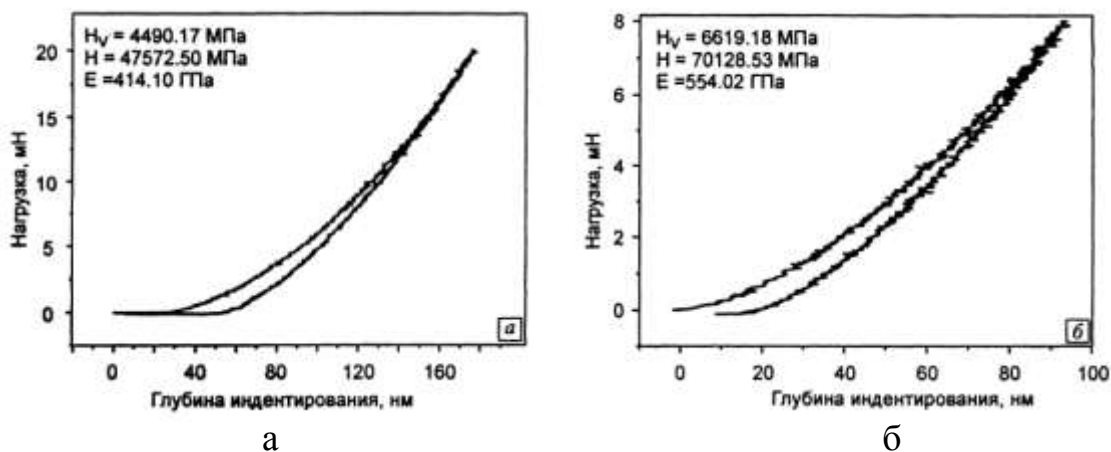
Создание сверхтвёрдых нанокompозитных покрытий, выяснение закономерностей формирования фазово–структурных состояний и природы их уникальных прочностных свойств является одним из важных направлений разви-

тия нанотехнологий и получения новых материалов. Прежде всего, это связано с новыми возможностями целенаправленного формирования комплекса их физических свойств (тепло- и электропроводности, коэффициента трения, сопротивления коррозии и т.д.) изменением фазового состава, тогда как изменением структуры (достижение нанокристаллических состояний с размером зерна до 3 нм) достигаются уникальные прочностные свойства, высокие вязкость разрушения, адгезия и т.д. Всё это определяет широкие перспективы технического использования сверхтвёрдых нанокompозитных покрытий.



а – темнопольное изображение; б – карта дифракции

Рисунок 1.8 – Структура покрытия $Ti-Si-B-N$, осажденного при температуре 450 °C



а – нагрузка на индентор 20 мН; б – 8 мН

Рисунок 1.9 – Кривые нагрузки–разгрузки наноиндентирования покрытия $Ti-Si-B-N$

1.4 Выводы и постановка задач исследования

Анализ состояния проблемы повышения эксплуатационных свойств карбидовольфрамовых твёрдых сплавов свидетельствует об интенсивной работе

учёных, многих фирм-изготовителей в направлении повышения твёрдости, износостойкости при одновременном увеличении прочностных и пластических свойств.

На основании систематизации литературных данных и анализа специальной технической литературы установлено, что основными наносимыми покрытиями у нас в стране и за рубежом является карбид титана, карбонитрид титана, нитрид титана и карбид титана + оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающие высокими температурой плавления и твёрдостью. Толщина покрытий колеблется от 3 до 20 мкм. Выбор данных соединений в качестве материалов износостойких покрытий можно объяснить их удовлетворительными эксплуатационными свойствами, а также освоенной технологией нанесения. Применение данных покрытий даёт снижение коэффициента трения в паре со сталью в $1,5 \div 2$ раза. Однако отсутствует единое мнение у исследователей, связанное с эксплуатационной стойкостью твёрдых сплавов группы ВК с ионно-плазменным покрытием состава TiN при обработке титановых сплавов. В этой связи возникает необходимость в создании покрытий новых составов, это позволит повысить эксплуатационный срок изделий, изготовленных или оснащённых твёрдым сплавом.

В настоящее время с целью повышения долговечности твёрдосплавных изделий, помимо покрытий, используются поверхностные методы упрочнения с применением различных источников внешних высокоэнергетических воздействий, механизмы которых являются не достаточно изученными, поэтому поиск новых технических решений, ориентированных на модифицирование поверхности твёрдых сплавов группы ВК, используя импульсные плазменные струи, является целесообразным.

Результаты предварительных исследований и проведенный анализ состояния проблемы повышения эксплуатационных свойств карбидовольфрамowych твёрдых сплавов позволяют сформулировать задачи исследования.

Задачи исследования:

1. Развитие теоретических основ повышения износостойкости карбидовольфрамовых твердых сплавов для бурового, горно-режущего, штампового и металлорежущего инструментов на основе технологий объемного и поверхностного упрочнения посредством термической обработки в водополимерных средах и воздействия на поверхность концентрированных потоков энергии.

2. Установление закономерностей изменения структуры и свойств твердого сплава ВК10КС при термической обработке в полимерных средах ПК-М, Бреокс Термо А, Термовит М.

3. Научное обоснование закономерностей и механизма структурообразования сверхтвердых ионно-плазменных $TiN+ZrN$ покрытий на карбидовольфрамовых твердых сплавах и их влияние на механические свойства.

4. Установление механизма формирования структуры и фазового состава поверхностного слоя, полученного способом электроэрозионного упрочнения легированием (ЭЭУЛ) в твердосплавных пластинах, состоящих из сплава ВК10КС (основа) и ВК6-ОМ (поверхностный слой).

5. Исследование структурно-фазового состояния и свойств поверхностных слоёв на сплаве ВК10КС, сформированных в неравновесных условиях однокомпонентного (с применением проводников из углерода, алюминия, титана) и многокомпонентного (с дополнительным введением карбида кремния и бора) электровзрывного легирования (ЭВЛ) при различных режимах энергетического воздействия.

6. Совершенствование технологического процесса объемной термической обработки карбидовольфрамовых твердых сплавов на основе применения водополимерных закалочных сред.

7. Разработка на основе обобщения результатов теоретических и экспериментальных исследований технологий поверхностного упрочнения карбидовольфрамовых твердых сплавов для бурового, горно-режущего, штампового и металлорежущего инструментов с применением концентрированных потоков энергии.

8. Внедрение результатов теоретических и экспериментальных исследований в практику производства бурового, горно-режущего, металлорежущего и штампового инструмента с целью повышения его эксплуатационной стойкости и износостойкости, а также в учебный процесс при подготовке аспирантов по направлению подготовки 22.06.01 – Технологии материалов.

2 Развитие теоретических основ технологий упрочнения карбидовольфрамовых твёрдых сплавов

2.1 Закалка твёрдых сплавов в водополимерных средах

Дефицит сырья (вольфрама, кобальта) в нашей стране сдерживает расширения объёмов использования и областей применения карбидовольфрамовых твёрдых сплавов, поэтому возникла необходимость повышения их прочностных свойств и продления срока службы при эксплуатации.

Перспективным направлением совершенствования карбидовольфрамовых твёрдых сплавов является разработка упрочняющих технологий, обеспечивающих повышение комплекса эксплуатационных свойств, одним из которых является износостойкость. На рисунке 2.1 представлена буровая коронка, оснащённая твёрдым сплавом ВК10КС, после непродолжительной эксплуатации. Видно, что в нижней части коронки происходит затупление режущей кромки и самого «тела» твёрдого сплава.



Рисунок 2.1 – Внешний вид буровой коронки после эксплуатации

При ударно-поворотном бурении разрушение породы происходит за счёт её уплотнения (образования ядра под лезвием) от ударных нагрузок с последующим образованием трещин, выходящих на поверхность забоя [2]. При этом карбидовольфрамовые твёрдые сплавы группы КС (ВК10КС) в процессе эксплуатации испытывает силовое взаимодействие с породой (удар) и износ.

В настоящее время с целью повышения прочностных свойств инструмента при повышенных температурах используют твёрдые сплавы со связкой, имеющей более высокую температуру разупрочнения. Небольшие добавки в кобальтовую связующую вольфрама, хрома, молибдена, тантала и ниобия способствуют этому [2]. Так, авторы патента [50] предлагают получить способом спекания карбидовольфрамовый твёрдый сплав с упрочнённой кобальтовой связкой, насыщенной вольфрамом и углеродом. Причём, насыщение кобальтовой связующей осуществляют предварительно с получением твёрдого раствора «кобальт–вольфрам–углерод», который затем измельчают. Количество вольфрама в твёрдом растворе «кобальт–вольфрам–углерод» может составлять $15 \div 18$ %. Кобальтовую компоненту образуют путём смешения двух третей от массы кобальтовой компоненты измельчённого твёрдого раствора «кобальт – вольфрам – углерод» и одной трети порошка кобальта. При этом обеспечивается получение инструмента с повышенной трещиностойкостью и работоспособностью.

Однако вышеописанный способ легирования кобальтовой фазы вольфрамом и углеродом до спекания твёрдого сплава в технологическом отношении не является простым и требует больших временных затрат, более того, не всегда можно получить ожидаемый эффект. По мнению М.Г. Лошака [49, 75, 76] закалка в масле твёрдых сплавов группы ВК является одним из простых способов их упрочнения и повышения долговечности в $2 \div 6$ раз по сравнению с долговечностью сплавов в исходном состоянии после спекания. При этом будет обеспечено получение инструмента с повышенной трещиностойкостью и работоспособностью.

Японские исследователи *A. Miyashi* и *A. Hara* в одной из своих работ по свойствам твёрдых растворов на основе кобальта отмечают рост пластических характеристик при одновременном увеличении твёрдости и прочности при растяжении и сжатии, что не характерно для твёрдых сплавов. Указанное изменение объясняют за счёт стабилизации кубической модификации кобальта при растворении карбида вольфрама, кристаллическая решётка которого обладает большим числом плоскостей скольжения при деформации и большей способностью к упрочнению по сравнению с гексагональной модификацией кобальта [2].

Как известно, при нагреве твёрдых сплавов выше 1000°C происходит частичное растворение монокрибида вольфрама WC в кобальтовой связующей [70, 76] (рисунок 2.2). Зафиксировать данное состояние после нагрева возможно ускоренным охлаждением сплава (закалкой), поскольку, согласно работам [68 – 70], при быстром охлаждении после спекания карбидовольфрамовых твёрдых сплавов концентрация растворённого вольфрама в кобальте возрастает, а при медленном – падает. Так, при быстром охлаждении образцов сплава с 10 % Co , спечённого в науглероживающей среде, в Co -фазе остаётся $3 \div 4\%$ WC . При медленном охлаждении концентрация растворённого вольфрама и углерода в кобальте уменьшается до 1 %.

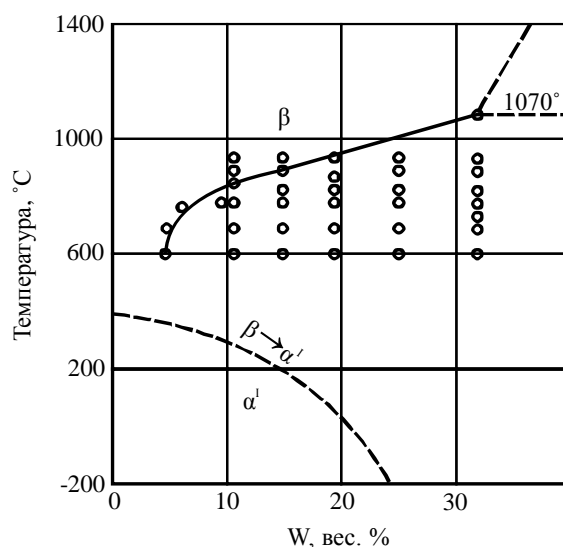


Рисунок 2.2 – Растворимость вольфрама в кобальте [176]

Закалка твёрдых сплавов с 10 и 22,5 % *Co* с температуры спекания в масле повысила прочность при изгибе на 15 %, ударную вязкость – на 10 ÷ 20 % по сравнению с обычными условиями охлаждения после спекания [69]. Эти повышения авторы связывают с ростом содержания вольфрама в кобальте.

Известно, что для крупнозернистых твёрдых сплавов при быстром охлаждении $\sigma_{изг}$ возрастает [2]. Вероятно, дополнительное легирование твёрдого сплава углеродом и вольфрамом приводит к получению пересыщенного твёрдого раствора вольфрама и углерода в кобальте, а, следовательно, к упрочнению кобальтовой связующей.

Однако промышленные масла имеют повышенную воспламеняемость, образуется пригар на поверхности изделий, имеют повышенную стоимость, ухудшают экологическую обстановку предприятий, стареют (загустевают) при эксплуатации, т.е. нуждаются в периодической замене, а это приводит к удорожанию себестоимости термообработки.

В связи с этим в последнее время большое внимание уделяют разработке и применению охлаждающих сред на основе водорастворимых полимеров при закалке различных сталей и сплавов [177 – 207]. Все полимерные охлаждающие среды предназначены для замены масел с целью устранения их недостатков или для заполнения области между водой и маслом по охлаждающей способности, что расширяет использование сталей и сплавов с ограниченной возможностью закалки в воде и масле. Термокинетические кривые полимерных охлаждающих сред могут быть очень различными, но их промежуточная охлаждающая способность между маслом и водой проявляется отчетливо [208].

В этой связи представляет интерес изучение охлаждающих способностей некоторых водополимерных растворов (ПК-М, Бреокс Термо А, Термовит М) различных концентраций, выбор их оптимальных концентраций, приближающихся к охлаждающим способностям промышленного масла, и их апробация в качестве охлаждающих сред при закалке твёрдого сплава с целью возможности замены промышленного масла.

Основываясь на возможностях проведения закалки в индустриальном масле, проведёнными исследователями [49, 70, 75, 76], в рамках настоящей работы была проведена закалка твёрдого сплава ВК10КС в водополимерных растворах ПК-М, Бреокс Термо А, Термовит М [209 – 212].

Вместе с тем, можно предположить, что существенного повышения износостойкости твёрдых сплавов группы ВК после проведения закалки, не следует.

Одним из эффективных путей повышения долговечности различного инструмента, оснащённого карбидовольфрамовыми твёрдыми сплавами, является создание различных износостойких покрытий на твёрдых сплавах. На рисунке 2.3 представлены виды упрочняющих поверхностных обработок для $WC-Co$ твёрдых сплавов, используемых в диссертационной работе.

2.2 Обоснование выбора технологии нанесения покрытия состава $TiN+ZrN$ на карбидовольфрамовых твёрдых сплавах

Повышение работоспособности режущих инструментов – главная проблема металлообрабатывающей промышленности. Одним из эффективных путей решения этой задачи является создание износостойких покрытий на неперетачиваемых режущих пластинах из твёрдых сплавов. Применение таких покрытий создаёт целый ряд преимуществ по сравнению с резцами без покрытий:

- 1) повышение срока службы режущего инструмента;
- 2) сокращение количества резцов, подлежащих замене;
- 3) уменьшение потребности в дорогих материалах – вольфраме, кобальте;
- 4) повышение производительности режущего инструмента за счёт интенсификации процесса обработки;
- 5) улучшение качества и точности обрабатываемых деталей;
- 6) снижение стоимости обработки.



Рисунок 2.3 – Классификация упрочняющих поверхностных обработок для $WC-Co$ твёрдых сплавов, используемых в диссертационной работе

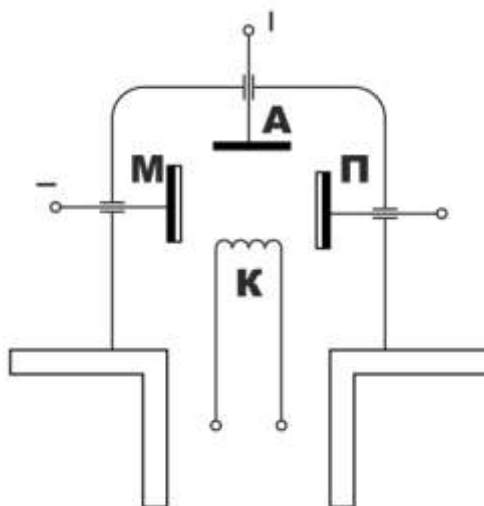
В целом проблема создания любых надёжных покрытий может быть разделена на два основных этапа. Во-первых, задача заключается в создании состава покрытий, которые в комплексе с основным материалом должны давать совместимые и полезные системы. Во-вторых, необходимо разработать такую технологию нанесения покрытий, которая обеспечила бы его максимальную надёжность в работе. При решении обеих этих проблем необходимо рассматривать покрытие и подложку не изолированно, один от другого, а как единый композиционный материал.

Целью нанесения на твёрдые сплавы покрытий является повышение эксплуатационной стойкости режущего инструмента за счёт более высокой износостойкости слоя, чем основной материал резца.

Оценивая результаты опытов по использованию износостойких слоёв на твёрдых сплавах, необходимо отметить, что свойства таких покрытий будут зависеть от метода их нанесения. К твёрдосплавному инструменту применяют различные способы нанесения покрытий с целью повышения поверхностной твёрдости, одними из них являются ионно-плазменные покрытия [213 – 215]. При бомбардировке поверхности твердого тела отдельными ионами, имеющими энергию, большую энергии связи атома тела, материал мишени распыляется. Если поблизости от нее поместить подложку, то часть атомов распыляемой мишени попадет на подложку и конденсируется (напыляется), образуя покрытие (рисунок 2.4). Для бомбардировки мишени удобно использовать заряженные частицы – ионы, так как их легко разгонять до нужной энергии в электрическом поле. Но чаще в качестве источников ионов используют газоразрядную плазму, из которой положительные ионы вытягиваются отрицательно заряженной мишенью.

Преимущества метода ионно-плазменного напыления [215]:

- 1) большая площадь распыляемой пластины материала-мишени, выполняющей функции источника атомов осаждаемого вещества, позволяет получить равномерные по толщине плёнки на подложках больших размеров, что обеспечивает эффективную реализацию метода обработки;



А – анод; К- катод; М – мишень; П – подложка

Рисунок 2.4 – Схема установки ионно-плазменного напыления

2) обеспечивается высокая адгезия плёнки к подложке, благодаря большой энергии конденсирующихся атомов;

3) получение плёнок из тугоплавких металлов протекает без перегрева вакуумной камеры;

4) возможно получение оксидных, нитридных и других плёнок, в том числе легированных, в результате химических реакций атомов распыляемого металла с вводимыми в камеру газами;

5) мишень представляет собой длительно не заменяемый источник материала (при толщине пластины 3 мм смена её производится один раз в месяц при двухсменной работе), что облегчает автоматизацию процесса;

6) потери материала минимизированы, так как весь процесс происходит в геометрическом промежутке «мишень – подложка», исключая объём камеры, как это имеет место при методе термического вакуумного напыления.

Недостатком считаются относительно низкие скорости нанесения покрытия, находящиеся в интервале $5 \div 300$ нм/мин [215].

Химический и структурный состав покрытий зависит от их функционального назначения [216]. Для формирования слоя с заданными параметрами выбирают материал металлического катода и смесь реакционных газов (азот, ме-

тан, кислород) с аргоном, стабилизирующим газовый разряд. Набор материалов, используемых для создания трибологических покрытий, известен и ограничен.

В наибольшей степени требованиям к покрытиям для увеличения износостойкости удовлетворяют соединения тугоплавких d-переходных металлов IV–VI, что обусловлено особенностями их кристаллического строения. Для соединений металлов IV группы (*Ti, Zr, Hf*) характерно образование тугоплавких соединений с элементами внедрения (*B, C, N, O*) достаточно простой структуры. Металлы V группы (*V, Nb, Ta*) и VI группы (*Cr, Mo, W*) Периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева имеют больший атомный радиус, поэтому образуют соединения более сложной структуры с большим числом фаз. Практически все соединения металлов IV–VI групп имеют чрезвычайно высокую термодинамическую устойчивость, тугоплавкость, твёрдость, поэтому при нанесении на рабочие поверхности инструмента они обеспечивают значительный рост износостойкости. Кроме того, большинство соединений переходных металлов имеют широкую область гомогенности, что позволяет в зависимости от содержания в них элементов внедрения *B, C, N, O* в достаточно большой степени изменять их физико-механические свойства. Последнее обстоятельство очень важно с точки зрения возможности варьирования свойств покрытий в зависимости от условий применения режущего инструмента [94].

В твердый слой могут входить тугоплавкие металлоподобные соединения (карбиды, нитриды, бориды металлов переходной группы), неметаллические тугоплавкие соединения (кубический *BN, BC*), тугоплавкий оксид $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Нитриды, карбиды и бориды металлов *TiN, TiC, CrN, TiBN, TiSiN, MoC* и др. характеризуются высокой твердостью [217], жаропрочностью, а по структурному составу могут иметь наноструктурное строение пленки. Такие твердые покрытия относительно большой толщины могут иметь высокие внутренние напряжения, приводящие к их отслаиванию и появлению трещин. Поэтому целесообразно использовать тонкие, либо многослойные и градиентные покрытия.

Действие наиболее распространённых покрытий из карбида титана и нитрида титана объясняется тем, что TiC , TiN обладают высокой энергией связи решётки, высокой температурой плавления и твёрдостью. Кроме высокой твёрдости TiC и TiN имеют большую термодинамическую устойчивость по отношению к металлам группы железа, чем монокарбид вольфрама WC . Это вызывает меньшее диффузионное взаимодействие резца со сталью и чугуном. Применение карбида титана или нитрида титана в качестве поверхностных слоёв на твёрдосплавном инструменте даёт снижение коэффициента трения в паре со сталью в $1,5 \div 2$ раза. Естественно, что это снижает и температуру в зоне контакта резца с деталью [2].

Однако покрытия из TiC и TiN не лишены недостатков, главный из которых – невозможность обработки титановых и других труднообрабатываемых сплавов, а также резкое снижение защитных свойств покрытий при высоких скоростях резания из-за их невысокой трещиностойкости. Поэтому во всём мире ведутся поиски материалов-заменителей TiC и TiN .

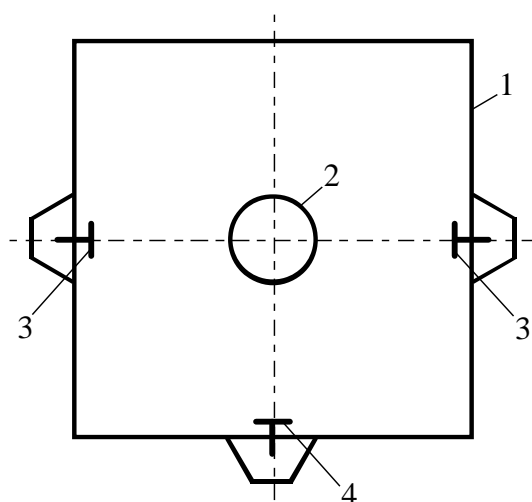
В этой связи представляет интерес введение в состав ионно-плазменного покрытия TiN циркония и изучение свойств $TiN+ZrN$ покрытия на твёрдом сплаве ВК10КС, ВК8, так как предположительно цирконий должен повышать теплостойкость, снижать хрупкость при одновременном повышении твёрдости покрытия [2, 94]. Более того, предположительно высокую износостойкость ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия можно объяснить с позиции атомно-энергетической концепции В.Ф. Моисеева, описанной в [2], согласно которой меньшую интенсивность износа обеспечивают нитриды металлов IV группы (Ti , Zr) таблицы Д.И. Менделеева из-за того, что химические соединения с максимальной энергией связи между атомами (максимум твёрдости и теплоты атомизации), должны обеспечить и максимальную износостойкость.

Получение ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия возможно двумя способами: 1) используя отдельные катоды из титана и циркония; 2) используя составные катоды [94].

В первом случае два катода из титанового сплава расположены в камере установки друг против друга, а катод из циркониевого сплава – между ними (рисунок 2.5).

Покрытия, полученные из отдельных катодов, должны являться двухфазными, в них не должно наблюдаться одного твёрдого раствора $(Ti, Zr)N$ постоянного состава [94].

Во втором случае для нанесения Ti, Zr, N покрытий можно использовать составные электроды и схему установки, представленную на рисунке 2.4. Покрытия, полученные таким способом, по своим структурным параметрам и механическим свойствам отличаются от аналогичных покрытий, полученных из отдельных катодов, в частности, покрытие на основе титана и циркония $(Ti, Zr)N$, полученное из составных катодов, является однофазным [94].



1 – корпус; 2 – стол; 3 – катоды из титана; 4 – катод из циркония

Рисунок 2.5 – Схема установки для нанесения ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия из отдельных катодов

При нанесении ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия на быстрорежущую сталь Р6М5 по мнению В.П. Табакова [94] присутствие циркония приводит к повышению его микротвёрдости. Максимальное увеличение микротвёрдости для покрытия $TiN+ZrN$ из отдельных катодов наблюдается при содержании циркония в покрытии $30 \div 50 \%$ (рисунок 2.6), а из составных катодов – при содержании циркония $6 \div 10 \%$ (рисунок 2.7). Разная величина микротвёрдости

покрытий, полученных из отдельных и составных катодов, объясняется действием различных механизмов упрочнения материала покрытия при их конденсации. Более высокая микротвёрдость покрытий, полученных из отдельных катодов, связана с действием двух механизмов упрочнения – твёрдорастворным и упрочнением микроструктурными барьерами. При конденсации покрытий из составных катодов имеет место однофазная структура и, следовательно, границы между микрослоями покрытий отсутствуют. В этом случае протекает механизм только твёрдорастворного упрочнения материала покрытия [94].

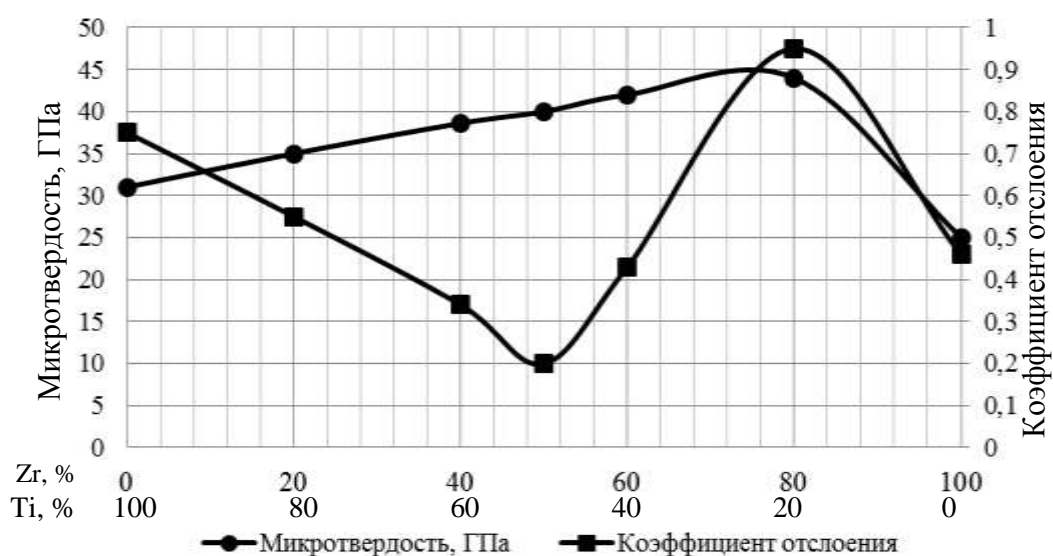


Рисунок 2.6 – Влияние состава покрытий TiN+ZrN, полученных из отдельных катодов, на микротвёрдость и коэффициент отслоения (инструментальная основа – сталь P6M5) [94]

Повышение содержания циркония в покрытиях, полученных из составных катодов, несколько увеличивает коэффициент отслоения K_o , что свидетельствует о снижении прочности их сцепления с инструментальной основой (рисунок 2.7). Повышение коэффициента отслоения покрытий связано с ростом микротвёрдости при увеличении циркония в покрытии.

Из вышеизложенного следует, что для нанесения ионно-плазменного TiN+ZrN покрытия на твёрдый сплав BK10KC с целью повышения поверхностной твёрдости и износостойкости, целесообразно применять технологию, используя отдельные катоды титана и циркония. При этом максимальное увели-

чение микротвёрдости по мнению [94] должно наблюдаться при соотношении этих элементов 50 % Ti + 50 % Zr .

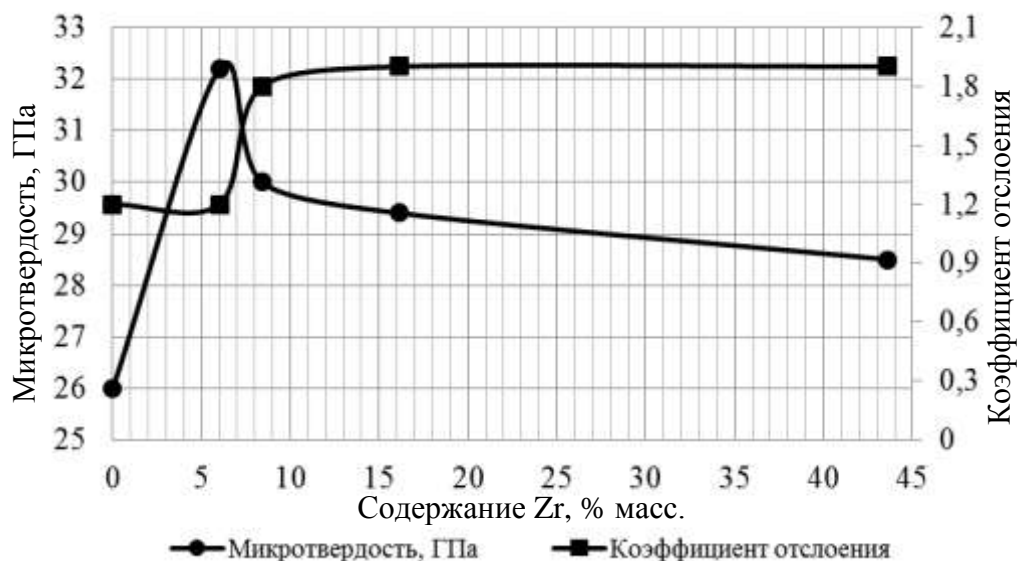


Рисунок 2.7 – Влияние состава покрытий (Ti , Zr) N , полученных из составных катодов, на микротвёрдость и коэффициент отслоения (инструментальная основа – сталь Р6М5) [94]

2.3 Получение карбидовольфрамового твёрдого сплава с градиентной структурой способом электроэрозионного упрочнения легированием

Для штампового и бурового инструмента, от которых требуется, помимо повышенной работы разрушения, ещё и высокую износостойкость, кроме нанесения покрытий на твёрдосплавный инструмент известны и другие способы повышения его износостойкости. К ним относится метод изготовления «многослойного» инструмента из твёрдых сплавов [2].

В ФГУП ВНИИТС разработан способ получения твердосплавных пластин для оснащения металлорежущего инструмента с переменным содержанием кобальтовой связки, когда при прессовании заготовки пластины изменяется состав: ВК3–ВК6–ВК10–ВК15–ВК10–ВК6–ВК3 [105]. Для изготовления этих пластин смесь порошков тугоплавких соединений и кобальта прессуют и проводят предварительное спекание при $830 \div 900$ °С. Затем осуществляют по-

верхностное легирование пропиткой суспензией из порошка низкокобальтового твердого сплава в смеси спирта и глицерина в соотношении 2:1 в ультразвуковом поле в течение $4 \div 8$ мин. После поверхностного легирования проводят окончательное спекание и нанесение износостойкого покрытия. Полученная пластина имеет вязкую сердцевину и твердый поверхностный слой, что обеспечивает ее стойкость при обработке различных материалов.

Однако данный способ имеет следующие недостатки: процесс получения многослойного твердого сплава с градиентной структурой достаточно сложный, энергоёмкий и длительный по времени, требует наличия сложного оборудования. Получение таким способом многослойного твердого сплава возможно только на ровной поверхности [2].

Тем не менее, теоретически возможно получить градиентную структуру твердосплавной пластины от вязкой сердцевины до износостойкой поверхности способом электроэрозионного упрочнения легированием (ЭЭУЛ). Представляет интерес изучить возможности ЭЭУЛ при обработке поверхности твердого сплава ВК10КС с целью её упрочнения или реставрации после эксплуатации, поскольку ранее в литературе такая возможность не рассматривалась.

В процессе ЭЭУЛ на поверхности обрабатываемых изделий наносятся покрытия с различными физико-механическими свойствами. Наибольшее применение получили упрочняющие покрытия на основе карбидов твердых сплавов групп ВК и ТК, позволяющие повысить износостойкость изделий.

Достоинствами процесса ЭЭУЛ являются:

- 1) возможность на ограниченных участках обрабатываемой поверхности производить сложные микрометаллургические процессы;
- 2) чрезвычайно высокая прочность сцепления нанесённого слоя покрытия с обрабатываемой поверхностью;
- 3) простота ведения процесса;
- 4) отсутствие коробления обрабатываемой детали;
- 5) малые габариты и низкая энергоёмкость оборудования.

Сущность процесса ЭЭУЛ состоит в том, что при искровом разряде происходит эрозия анода (электрода) и перенос продуктов эрозии на катод (деталь). При этом на детали образуется слой, имеющий изменённый состав и структуру, которые зависят от электродного материала и электрического режима установки. Высокая температура разряда ($5000 \div 10000$ °C), кратковременность действия ($10^{-6} \dots 10^{-3}$ секунд), мгновенное охлаждение нагретых участков массой холодного металла позволяет заключить, что после ЭЭУЛ происходит сверхскоростная закалка. Наряду с данным процессом наблюдается контактный или капельный перенос легирующих элементов из упрочняющего электрода на обрабатываемую поверхность при соприкосновении с ней и последующее диффузионное рассасывание этих элементов в слое.

До настоящего времени нанесение покрытий методом ЭЭУЛ в зависимости от материала легирующих электродов позволяло повысить в несколько раз сопротивление износу металлорежущего, слесарного, медицинского инструмента, штампов холодной обработки металлов, а также улучшить антифрикционные свойства трущихся поверхностей, повысить жаростойкость и коррозионную стойкость деталей, изменить электропроводные свойства контактов. То есть в большинстве случаев эксплуатационные характеристики деталей на наиболее распространённых конструкционных и инструментальных сталях были улучшены за счёт нанесения при помощи ЭЭУЛ тонкого слоя покрытия на поверхность изделия. При этом достигали увеличение срока службы изделий.

Таким образом, имеется предположение, что используя метод ЭЭУЛ при поверхностной обработке твёрдого сплава ВК10КС более низкокобальтовым, но износостойким сплавом группы ВК (например, ВК6-ОМ), можно повысить поверхностную твёрдость и износостойкость твёрдого сплава ВК10КС при сохранении всех его свойств, которыми он обладает.

В зависимости от технологических задач на поверхности можно формировать покрытия нескольких видов:

а) сплошные; б) смешанные, состоящие из различных материалов; в) дискретные, состоящие из микроучастков малых размеров.

Принцип работы установки основан на периодических разрядах накопительных конденсаторов при касании вибрирующим электродом поверхности обрабатываемой детали при его возвратно-поступательном перемещении. При искровом разряде накопительных конденсаторов происходит эрозия электрода, перенос и диффундирование материала этого электрода в поверхностный слой обрабатываемой детали.

В рамках настоящей работы способом ЭЭУЛ было получено низкокобальтовое покрытие на поверхности твёрдого сплава ВК10КС [218 – 225]. В этом случае менее прочная сердцевина может выдерживать ударные нагрузки и значительные напряжения изгиба, а более твёрдая поверхность – обладать повышенной износостойкостью, что обеспечит эксплуатационную стойкость твёрдого сплава ВК10КС.

В качестве легирующего электрода использовался твёрдый сплав ВК6-ОМ по ГОСТ 3884 – 74 [1]. Сплавы группы ОМ (ВК6-ОМ, ВК10-ОМ, ВК15-ОМ) разрабатывали для обработки резанием особотвёрдых и абразивных материалов. До последнего времени на этих операциях применяли сплавы ВК3-М, ВК4-М, ВК6-М, В253 ($ВК3 + 0,25 \% VC$), но все они из-за своей хрупкости, а сплав ВК6-М из-за недостаточной износостойкости, оказались малоэффективными [2]. У сплава ВК6-ОМ, состава $91,9 WC + 6 \% Co + 2 \% TaC + 0,1 \% VC$, не снижается прочность, добавки VC и TaC способствуют получению мелкозернистой структуры – препятствуют росту зёрен WC -фазы, при этом по износостойкости сплав ВК6-ОМ не уступает самому износостойкому сплаву группы $WC-Co$ (В 253), но существенно превосходит его по прочности [2].

Основываясь на теоретические возможности получения градиентной структуры твёрдосплавной пластины от вязкой сердцевины до износостойкой поверхности [2, 105, 106] на твёрдый сплав ВК10КС возможно нанесение одного слоя ВК6-ОМ, либо нескольких слоёв, например, ВК6-ОМ и ВК2 в зависимости от получения необходимого уровня поверхностной твёрдости.

Таким образом, градиентная твёрдосплавная пластина может состоять из вязкой сердцевины, которая служит демпфером, хорошо гасит ударные нагруз-

ки, способна выдерживать значительные напряжения изгиба, а поверхностный слой обладает повышенной износостойкостью по сравнению с вязкой сердцевиной.

Следовательно, создание твёрдых сплавов с градиентной структурой следует рассматривать как новый этап совершенствования твёрдых сплавов.

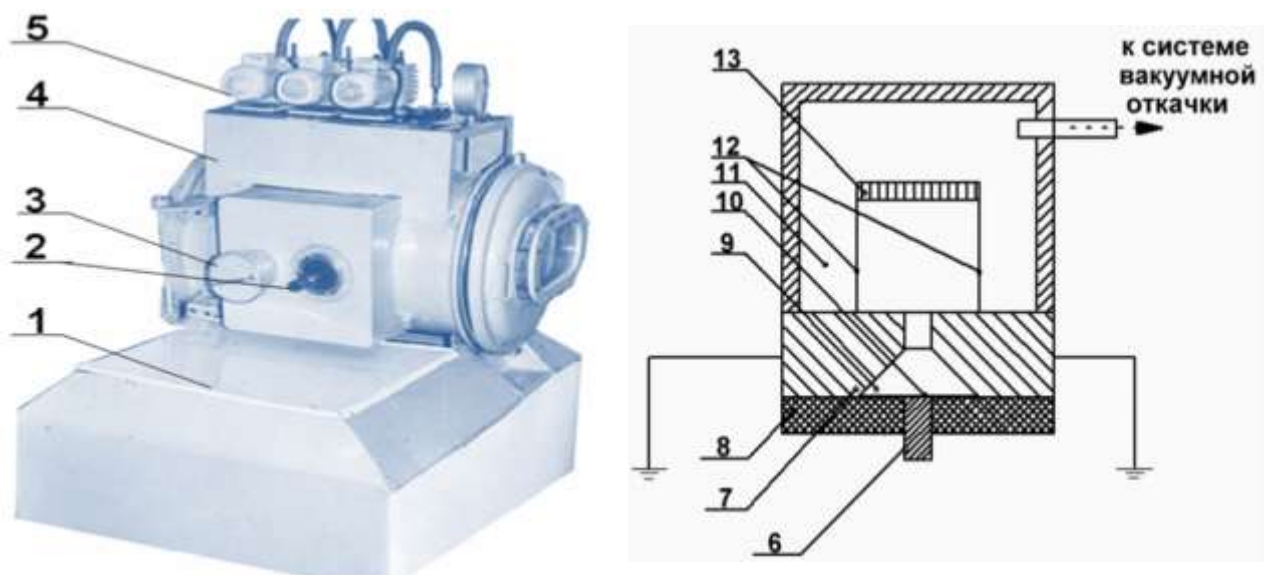
2.4 Упрочнение поверхности карбидовольфрамового твёрдого сплава способом электровзрывного легирования

Большой резерв повышения эксплуатационной стойкости твёрдосплавных изделий заключается в применении поверхностных методов упрочнения, используя концентрированные потоки энергии [226 – 233]. Стремление интенсифицировать процесс получения упрочнённых слоёв-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 [215]. Создавая их, можно на несколько порядков увеличить скорость осаждения, следовательно, и производительность процесса.

Один из способов импульсного плазменного воздействия является электровзрывное легирование (ЭВЛ) [234 – 239]. Сущность процесса получения покрытия способом ЭВЛ заключается в следующем: работа плазменного ускорителя для данной обработки основана на накоплении энергии батареей импульсных конденсаторов до величин $1 \div 10$ кДж и её последующем разряде в течение 100 мкс через проводник, испытывающий при этом взрывное разрушение. Способ ЭВЛ вольфрамокобальтового твёрдосплавного инструмента включает нагрев поверхности и насыщение её продуктами взрыва с последующей самозакалкой путём отвода тепла вглубь материала и окружающую среду. Инструментом теплового воздействия на поверхность и источником легирующих элементов при ЭВЛ является импульсная многофазная плазменная струя. Она формируется из материала взрываемого проводника, закреплённого на коаксиально-торцевых электродах плазменного ускорителя. Область взрыва локализо-

вана конической разрядной камерой, переходящей в цилиндрическое сопло, через которое продукты взрыва истекали в вакуумную технологическую камеру установки с остаточным давлением 100 Па [235].

ЭВЛ карбидовольфрамового твёрдого сплава в настоящей работе проводилось на лабораторной электровзрывной установке ЭВУ 60/10 (рисунок 2.8), основные характеристики которой представлены в таблице 2.1 [240, 241]. Конструктивно она состоит из трёх основных частей: зарядного устройства, в который входит автотрансформатор; повышающий трансформатор и выпрямитель ёмкостного накопителя энергии; плазменного ускорителя [235]. Установка работает в ручном режиме: её заряд и разряд выполняют нажатием соответствующих кнопок на выносном пульте управления. Защиту установки от превышения задаваемого зарядного напряжения и от несрабатывания позволяет осуществлять разряд на короткозамыкатель, а остаточный заряд снимают изолирующей штангой.



1 – емкостный накопитель энергии, 2 – плазменный ускоритель, 3 – кассета взрываемых проводников, 4 – технологическая камера, 5 – система вакуумной откачки, 6 – внутренний цилиндрический электрод, 7 – внешний кольцевой электрод, 8 – изолятор, 9 – разрядная камера, 10 – проводник, 11 – вакуумная технологическая камера, 12 – держатели образцов, 13 – обрабатываемый образец

Рисунок 2.8 – Установка ЭВУ 60/10 для электровзрывного легирования

Батарея заряжается от сети за время t_3 , в течение которого в ней потребляется средняя мощность $P_3 = W/t_3$,

где $W = 0,5CU^2$ – накапливаемая энергия; C – суммарная ёмкость батареи; U – зарядное напряжение [235].

Разряд на взрываемый проводник происходит за время t_p существенно меньше времени зарядки батареи t_3 при отключенном коммутаторе зарядного устройства через дуговой разрядник, приведённый в рабочее состояние. При этом в плазменном ускорителе выделяется разрядная мощность

$$P_n = \eta_p W/t_p,$$

где η_p – КПД разрядного контура [235].

С целью многократного увеличения отношения P_n/P_3 в установке применены импульсные конденсаторы, способные отдавать накопленную энергию в виде коротких импульсов большой мощности. Конструкция конденсаторов обеспечивает возможность их длительной работы в режиме, близком режиму короткого замыкания. Для уменьшения индуктивности разрядного контура они соединены в батарею медными листами [235].

Таблица 2.1 – Основные параметры установки [235]

Параметры установки	Единицы измерения	Значения
Энергоёмкость	кДж	60
Частота разряда	кГц	10
Максимальное значение заряда	кВ	5
Дискретность регулирования напряжения заряда	кВ	0,1
Максимальная производительность при максимальном напряжении заряда	цикл/ч	10
Средняя потребляемая мощность при заряде	кВт	0,55

Дуговой разрядник, состоящий из двух плоских электродов, изолированных воздушным промежутком, также имеет малую собственную индуктивность и большой срок службы. Разрядник срабатывает после откачки воздуха из межэлектродного промежутка.

Согласно данным скоростного фотографирования [242] при использовании коаксиально-торцевых электродов продукты взрыва содержат как плазменный компонент, так и конденсированные частицы. Анализ, проведенный в работе [243], показал, что при электровзрыве круглой фольги ее разрушение начинается вблизи внутреннего электрода и распространяется к внешнему кольцевому электроду. При этом на продукты взрыва, представляющие собой смесь плазмы и мелкодисперсных капель, помимо газодинамического действует также и магнитное давление, которое наиболее велико вблизи кромки внутреннего электрода и убывает с увеличением расстояния от него. В процессе формирования струи конденсированные компоненты продуктов взрыва отстают от плазменного, в результате чего формируется структура струи с быстрым высокоэнергетическим плазменным фронтом, постепенно переходящим в относительно медленный гетерогенный тыл.

Режим термосилового воздействия на облучаемую поверхность задается выбором зарядного напряжения емкостного накопителя энергии, диаметром сопла и расстоянием образца от его среза. Для осуществления ЭВЛ эти параметры выбираются таким образом, чтобы при взаимодействии с облучаемой поверхностью плазменный фронт струи оплавливал поверхность. В этом случае конденсированные частицы, преимущественно располагающиеся в тылу струи, взаимодействуют с расплавом в условиях его радиального течения от центра зоны плазменного воздействия к ее периферии. Течение расплава и, как следствие, его конвективное перемешивание [237, 244 – 246], возникают из-за неоднородного распределения давления, оказываемого плазменной струей на облучаемую поверхность. Вследствие конвективного перемешивания за малое время обработки (100 мкс) легирующие элементы проникают вплоть до границы расплава с основой.

Тепловое воздействие импульсных плазменных струй на поверхность материалов зависит от выбора значений ряда параметров. Ими являются: конструктивные параметры ускорителя, в частности, диаметр внутреннего электрода d и канала сопла d_0 ; мощность разряда, задаваемая величиной зарядного напряжения U и временем разряда накопителя энергии, а также расстояние облучаемой поверхности от среза сопла.

В рамках настоящей работы обработка поверхности твёрдого сплава ВК10КС производилась в двух энергетических режимах: низкоэнергетический режим может осуществляться при поглощаемой плотности мощности $2,9 \text{ ГВт/м}^2$ (диаметр внутреннего электрода $d = 15 \text{ мм}$; диаметр канала сопла $d_0 = 10 \text{ мм}$; расстояние облучаемой поверхности от среза сопла $x = 20 \text{ мм}$; величина зарядного напряжения $U = 1,6 \text{ кэВ}$), при этом облучаемая поверхность не испытывала оплавления, либо оплавление было минимальным. Высокоэнергетический режим при интенсивности воздействия $6,0 \text{ ГВт/м}^2$ (диаметр внутреннего электрода $d = 15 \text{ мм}$; диаметр канала сопла $d_0 = 10 \text{ мм}$; расстояние облучаемой поверхности от среза сопла $x = 20 \text{ мм}$; величина зарядного напряжения $U = 2,3 \text{ кэВ}$) обеспечивает оплавление поверхности и интенсивное конвективное перемешивание расплава из-за неоднородного давления плазменной струи на поверхность [235].

Образцы твёрдого сплава обрабатывали в технологической камере, откачиваемой форвакуумным насосом до давления 100 Па . Оснастка позволяла закрепить облучаемую поверхность образца относительно оси сопла ускорителя под прямым углом.

В настоящей работе в качестве взрываемых проводников применялись углерод, алюминий и титан. Данные проводники использовались в виде углеродных волокон, алюминиевой и титановой фольги [247, 248]. Их выбор был обусловлен следующими причинами: углерод – это один из элементов системы $W - C$ (рисунок 2.9) [249].

При его наличии может происходить образование различных карбидов с высокими твёрдостями, состоящих как из элементов обрабатываемого материала.

ла, так и элементов взрывааемых проводников. Так, например, авторами работы [122, 123] после облучения карбидовольфрамовой твёрдосплавной вставки для режущего инструмента выявлено увеличение её поверхностной твёрдости и в целом улучшения служебных свойств, связанное с образованием карбида дивольфрама W_2C . По данным [250, 251] микротвёрдость карбида дивольфрама W_2C значительно выше микротвёрдости монокарбида вольфрама WC .

Применение алюминия в качестве взрываемого проводника при ЭВЛ предположительно может привести к образованию на поверхности твёрдого сплава оксида алюминия $\alpha-Al_2O_3$, поскольку алюминий в связи с высокой химической активностью встречается почти исключительно в виде быстро образованных прочных оксидных соединений [252, 253].

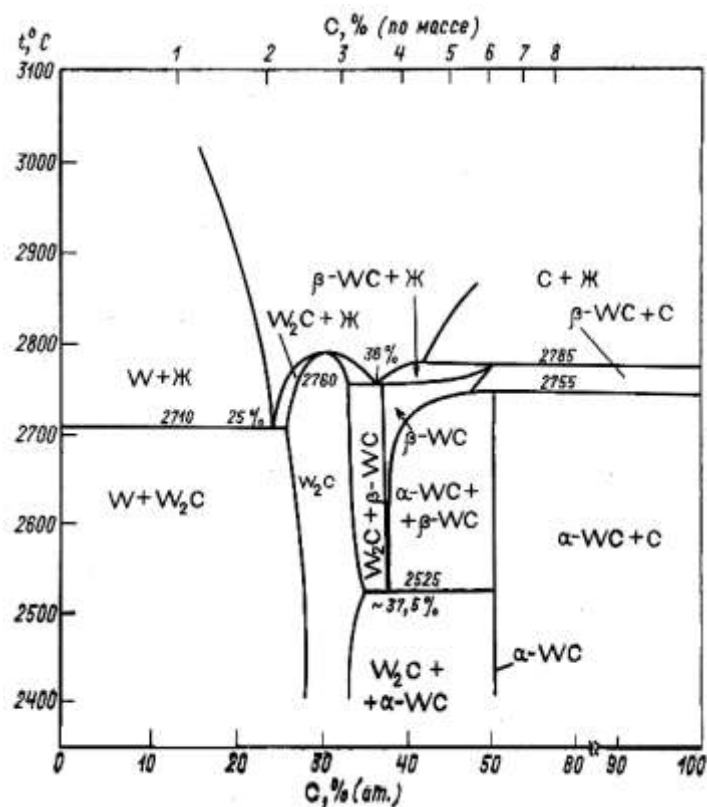


Рисунок 2.9 – Диаграмма состояния системы W–C [249]

Как известно, покрытия из $\alpha-Al_2O_3$ имеют стойкость в два раза больше при высоких скоростях резания, чем покрытия из TiC или TiN [2, 100, 101]. Ряд исследователей отмечают, что для увеличения прочностных свойств твёрдых сплавов при повышенных температурах, необходимо, чтобы в кобальтовой

связке присутствовали частицы с размером в сотые доли микрона ультрадисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2]. Японские учёные исследовали возможность введения в кобальтовую связку алюминия, основываясь на растворимости алюминия в кобальте [176]. Так, добавка до 1,5 % алюминия в связку значительно повышает твёрдость, износостойкость и прочность при изгибе [2]. Особое внимание формирования покрытия из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ уделяется не только из-за его свойств (таблица 2.4), но и стремления создать композиции, которые сочетали бы в себе достоинства твёрдых сплавов (прочность и пластичность) с высокой твёрдостью и окалинотой керамических материалов.

При электровзрыве алюминия на поверхности твёрдых сплавов может происходить образование новых упрочняющих фаз интерметаллидного типа, образующихся при высоких температурах и имеющих более высокую твёрдость по сравнению с твёрдостью монокарбида вольфрама – основы твёрдого сплава группы ВК.

На основании литературных данных [2, 91, 96, 100, 102] можно сделать вывод, что основным наносимым покрытием на карбидовольфрамовые твёрдые сплавы является карбид титана, далее идут карбонитрид титана, нитрид титана и карбид титана + оксид алюминия. Толщина покрытий колеблется от 3 до 20 мкм. Эти покрытия дают увеличение стойкости пластин по сравнению с пластинами без слоёв в $4 \div 5$ раз. В нашей стране выпускаются твердосплавные пластины с покрытием из карбида титана и нитрида титана, поэтому, взрывая титановую фольгу в качестве проводника при ЭВЛ, можно ожидать формирование на поверхности карбидовольфрамовых твёрдых сплавов карбидов титана TiC_x ($x = 0,49 \div 1,00$), в силу большого сродства титана с углеродом [254]. Эти карбиды являются важными фазами сверхтвёрдых материалов для обработки металлов, поскольку обладают высокой энергии связи решётки, высокой температурой плавления и твёрдостью (таблица 2.2).

В работах [255 – 258] описаны возможности изменения структурно-фазового состояния никеля, железа и стали марки 45 в поверхностных слоях после двухкомпонентного ЭВЛ. Подобно этому возможности упрочнения по-

верхности твёрдых сплавов группы ВК могут быть увеличены от электровзрыва проводников совместно с порошками тугоплавких соединений (карбидов, силицидов, боридов и т.д.), которые переносятся плазменной струей на облучаемую поверхность.

Таблица 2.2 – Физико-механические свойства упрочняющих фаз [217, 253, 259, 260]

Фаза	Температура плавления, °C	Плотность ρ , г/см ³	Микротвёрдость, ГПа
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2044	3,99	20
TiC	3257	4,92	30
TiB_2	3230	4,52	35
SiC	2730	3,21	28
W_2B_5	2300	13,1	26,6
B_4C	2450	2,52	49
W_2C	3000	17,37	14,5
WC	2870	15,6	12

В этой связи в рамках настоящей работы было проведено дополнительное упрочнение поверхностного слоя твёрдого сплава ВК10КС за счёт совместного взрыва проводников, описанных выше, и порошков бора, карбида кремния [261 – 269].

Выбор бора основывается на том, что он образует высокотемпературные бориды с высокими твёрдостями (таблица 2.2). В работе [87] показано увеличение стойкости твёрдосплавных пластин с покрытиями на основе бора в 12,7 раз при резании сталей 20, У8А, ШХ 15, 40Х. В работах [88 – 90] на основании исследований, проведённых на твёрдом сплаве $\text{WC} - 20\% \text{Co}$, авторами показано, что большое количество активных атомов бора, выделяющихся из содержащего бор агента (B_4C), размещённого на поверхности чистой заготовки, диффундирует в Co – фазу заготовки и приводит к образованию содержащего бор соединения $\text{W}_2\text{Co}_{21}\text{B}_6$, в дополнение к образованию содержащих бор соединений на поверхности заготовки. Всё это приводит к повышению твёрдости и прочностных свойств сплава.

Использование карбида кремния, как легирующей добавки при ЭВЛ, обусловлено тем, что его твёрдость выше твёрдости монокарбида вольфрама (таблица 2.2), поэтому вызывает интерес особенности структурного состояния и свойств поверхностного слоя сплава ВК10КС после ЭВЛ разных проводников, дополнительно легированных карбидом кремния.

Кроме того, следует отметить, что спечённые твёрдые сплавы являются гетерофазным материалом с высокоразвитой межфазной и контактной поверхностью, которые оказывают существенное влияние на их свойства. Установлено [5, 17 – 20], что микротрещины зарождаются преимущественно на контактных карбидных WC/WC и межфазных WC/Co поверхностях. В кобальтовой связке микротрещины, как правило, гасятся. После достижения микротрещиной критического размера развивается магистральная трещина, в процессе образования которой освобождается большое количество упругой энергии. Магистральная трещина проходит через все элементы структуры спечённого твёрдого сплава. Исследованиями [28] установлена такая последовательность слабых звеньев при прохождении магистральной трещины – WC/WC , WC , WC/Co , Co . Из этого анализа следует, что увеличение адгезии фаз в спечённых твёрдых сплавах будет тормозить рост усталостных трещин. Увеличить адгезию контактных и межфазных поверхностей можно введением в спечённые твёрдые сплавы адгезионно-активных элементов. В системе $W-C-Co$ таким элементом является кремний [29, 30]. Легирование кремнием кобальтовой фазы [176], по мнению [16], способствует упрочнению межфазных границ и тормозит рост трещин. Это позволяет предположить, что при ЭВЛ проводников с дополнительным введением в область взрыва порошка из карбида кремния приведёт к дополнительному легированию кобальтовой связующей приповерхностного упрочнённого слоя кремнием и, тем самым, продлится эксплуатационный срок изделий.

В работе [98] после исследования титано-кремниевого тонкоплёночного покрытия Ti_5Si_3 , полученного на карбидовольфрамовом твёрдом сплаве методом изотермического диффузионного отжига, отмечен наилучший комплекс

структурно-механических свойств по сравнению с титановым покрытием. Данное покрытие можно считать как перспективное для дальнейшего выращивания на нём адгезионно-прочных алмазных плёнок.

2.5 Математическая модель изменения температуры твёрдосплавных пластин при электровзрывной обработке поверхности

2.5.1 Обоснование выбора модели

При анализе полученных результатов после обработки поверхности образцов из твёрдого сплава ВК10КС при ЭВЛ различных проводников в высокоэнергетическом режиме выявлено, что наиболее значимую роль играют уровень импульса нагружения. Большой уровень энергии передаётся за малый промежуток времени τ_0 с высокой поверхностной плотностью q мощности импульса. Значение τ_0 (50 .. 200 мкс) определяется технологией обработки (разряд накопленной электрической энергии конденсаторов). Однако сам эффект высокоэнергетической обработки зависит от физических процессов в поверхностных слоях образца. Энергия обработки оценивается её тепловым эквивалентом, видимо, следует рассматривать динамику распространения тепла в образце. Очевидны возможности действия трёх механизмов передачи тепла: теплопроводность в теле образца от его поверхности, массоперенос из плазменной струи, конвекция элементов обрабатываемого и взрываемого материала в поверхностном расплавленном слое. Контролирующим является процесс теплопроводности, именно он передаёт основную часть энергетического импульса. Однако этот процесс достаточно инертен, он определяется теплофизическими характеристиками материала образца и его размерами.

Вышеизложенная точка зрения является основанием для выбора моделирования процесса обработки образца импульсом энергии не в виде задачи для неоднородного уравнения теплопроводности с заданием внешнего энергетического источника, а задачей для однородного уравнения с граничными условия-

ми III рода. В такой задаче действие внешнего энергетического источника эквивалентно заданию начального условия, уровень которого можно оценить по энергии импульса. И в той, и в другой задачах динамика температуры от начала действия импульса определяется уже механизмом теплопроводности материала образца и его размерами и мало зависит от длительности импульса энергетической обработки при неизменном значении его энергии.

Переменная температура в представленной модели может быть использована для оценки влияния уровней и градиента температуры, скорости её изменения на микроструктуру поверхностного слоя образца.

Рассматривая процедуру задания начального условия на примере, предварительно для простоты теоретического анализа можно взять образец в виде круглой пластины конечных размеров с радиусом R и толщиной H . В качестве модели тепловых процессов в образце выбрана задача для однородного уравнения теплопроводности в цилиндре конечных размеров с граничными условиями III рода. При такой постановке задачи обеспечивается естественное рассеяние тепла, полученного от энергетического источника, во внешнюю среду. Действие энергетического импульса от внешнего источника моделируется внезапным возникновением начальной высокой температуры на одной из плоскостей пластинки, которая распространяется по телу пластинки по законам теплопроводности, обеспечивая рассеяние тепла во внешнюю среду по закону Ньютона.

В данной постановке необходимо оценить начальную температуру t_0 на одном из торцов цилиндра в привязке к средней плотности q мощности внешнего энергетического воздействия длительностью τ_0 . По начальной температуре поверхности можно установить уровень мощности q (мощности разряда батареи высоковольтных конденсаторов).

Принимаются следующие исходные данные. Размеры образца: радиус $R = 0,012$ м, высота $H = 0,010$ м. Плотность массы (карбида вольфрама WC) $\gamma = 15300$ кг/м³, удельная теплоёмкость c в интервале температур 2000..2800 °C равна 200 Дж/(кг·K).

Импульс постоянного уровня q прогревает поверхностный слой образца толщиной 100 мкм до температуры 2020 °С за промежуток времени $\Delta\tau = 100$ мкс. В эксперименте плоскости слоя, более близкие к поверхности нагружаемого торца, будут нагреты до температуры, большей 2020 °С и наоборот.

Производится расчёт, обозначив ΔV массу слоя, Δt – прирост его температуры.

Масса, подлежащего прогреву слоя, $\Delta m = \gamma \cdot \Delta V = 1,53 \cdot 10^4 \cdot 3,14 \cdot 1,2^2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-4} = 6,92 \cdot 10^{-4}$ кг. Нагрев слоя с температуры 20 °С до однородной в слое температуры 2020 °С потребует количество тепла $\Delta Q = c \cdot \Delta m \cdot \Delta t = 2 \cdot 10^2 \cdot 6,92 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 2,76 \cdot 10^2$ Дж. Мощность нагрева W составит значение: $W = \Delta Q / \Delta\tau = 2,76 \cdot 10^2 / 10^{-4} = 2,76 \cdot 10^6$ Вт. Плотность теплового потока $q = W/S = 2,76 \cdot 10^6 / 3,14 \cdot 1,2^2 \cdot 10^{-4} = 6,11 \cdot 10^9$ Вт/м², S – площадь торца круглой пластинки.

Варьируя в экспериментах значение $q = 6,11 \cdot 10^9$ Вт/м², можно обеспечить тепловое нагружение плоскости образца, создающее температуру от значения температуры плавления материала поверхности и ниже.

2.5.2 Постановка и решение математической модели

Математическая модель, имитирующая нагружение энергетическим импульсом образца цилиндрической формы: в цилиндрической системе координат r, φ, z (r – радиальная, φ – окружная, z – осевая координаты, рисунок 2.10) осесимметричное однородное уравнение теплопроводности для температуры $t(\tau, r, z)$, где переменная τ – время, имеет вид:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

a – коэффициент температуропроводности материала образца.

Граничное условие на цилиндрической поверхности образца радиусом R и высотой H отражает теплообмен по закону Ньютона с окружающей средой, имеющей температуру t_c :

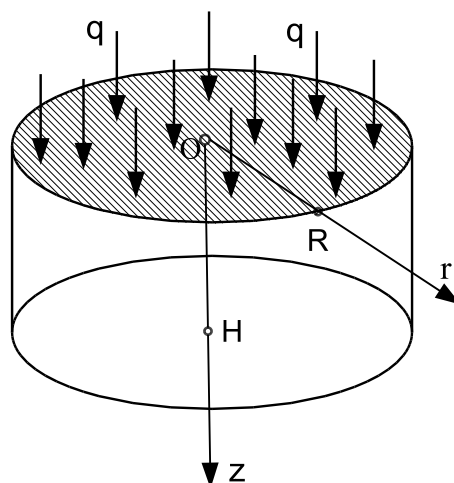


Рисунок 2.10 – Геометрия цилиндрического образца

$$\lambda \frac{\partial t}{\partial r} \Big|_{r=R} = -\alpha(t-t_c), \quad (2a)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, α – коэффициент теплообмена между материалом и средой. Такой же теплообмен задан на плоскостях образца:

$$\lambda \frac{\partial t}{\partial z} \Big|_{z=R} = -\alpha(t-t_c), \quad \lambda \frac{\partial t}{\partial z} \Big|_{z=0} = \alpha(t-t_c). \quad (2б)$$

Начальное условие задаёт температуру на плоскости $z = 0$ в начальный момент времени:

$$t(0, r, 0) = t_0. \quad (3)$$

Решение уравнения (1) зависит от постоянных (параметров) R , H , a , λ , α , t_c , t_0 и условий (2 а), (2 б), (3). Для сопоставимости результатов экспериментов других исследователей можно перейти к безразмерным постоянным и переменным величинам (соответственно решение задачи в безразмерных величинах становится автомодельным).

В этой связи вводятся безразмерные переменные:

$$\rho = \frac{r}{\sqrt{RH}}, \quad \varsigma = \frac{z}{\sqrt{RH}}, \quad s = \frac{a}{RH} \tau, \quad 0 \leq \rho \leq \sqrt{\frac{R}{H}}, \quad 0 \leq \varsigma \leq \sqrt{\frac{H}{R}}, \quad s \geq 0.$$

безразмерную постоянную $\beta = \frac{\alpha}{\lambda} \sqrt{RH}$ и размерную переменную $\theta = (t - t_c)$.

С позиций классической теории теплопроводности [270] переменная s является аналогом числа Фурье Fo , постоянная β играет роль числа Био Bi .

В новых переменных поставленная задача (1 – 3) формулируется следующим образом:

$$\frac{\partial \theta}{\partial s} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \theta}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \zeta^2}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \rho} + \beta \cdot \theta \right) \bigg|_{\rho = \sqrt{\frac{R}{H}}} = 0, \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial \zeta} + \beta \cdot \theta \right) \bigg|_{\zeta = \sqrt{\frac{H}{R}}} = 0, \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial \zeta} - \beta \cdot \theta \right) \bigg|_{\zeta = 0} = 0, \quad \theta(s, \rho, \zeta) \bigg|_{\substack{s=0 \\ \zeta=0}} = \theta_0.$$

Для решения задачи применяется известный метод разделения переменных [271]:

$$\theta(s, \rho, \zeta) = T(s) \cdot W(\rho) \cdot Z(\zeta).$$

Подстановка этого разложения в уравнение (4) приводит к трём обыкновенным дифференциальным уравнениям:

$$\frac{T'(s)}{T(s)} = \frac{W''(\rho)}{W(\rho)} + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{W'(\rho)}{W(\rho)} + \frac{Z''(\zeta)}{Z(\zeta)},$$

$$\frac{W''(\rho)}{W(\rho)} + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{W'(\rho)}{W(\rho)} = -\nu^2, \quad \frac{Z''(\zeta)}{Z(\zeta)} = -\chi^2, \quad \frac{T'(s)}{T(s)} = -\nu^2 - \chi^2, \quad \nu = \text{const}, \quad \chi = \text{const}.$$

Решением уравнения

$$W'' + (1/\rho)W' + \nu^2 W = 0, \quad (6)$$

не имеющим особенностей в точке $\rho = 0$, является функция Бесселя 1-го рода нулевого порядка [272]:

$$W(\rho) = A \cdot J_0(\nu \rho), \quad A = \text{const}.$$

Граничное условие для функции θ при $\rho = 1$ приводит к алгебраическому уравнению $\beta \cdot J_0(\nu) - \nu \cdot J_1(\nu) = 0$, корнями которого являются собственные числа ν_i , образующие бесконечное семейство линейно независимых и ортогональных функций $J_0(\nu_i \rho)$; $J_1(\nu_i \rho)$ – функция Бесселя 1-го рода первого порядка. Следова-

тельно, общее решение уравнения (6) представляется разложением по базису функций $W_i(\rho) = J_0(v_i\rho)$:

$$W(\rho) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i W_i(\rho) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(v_i\rho),$$

коэффициенты A_i которого находятся из начального условия

$$\theta(s, \rho, \varsigma) \Big|_{\substack{s=0 \\ \varsigma=0}} = T(0) \cdot W(\rho) Z(0) = 1 \cdot W(\rho) \cdot 1 = \theta_0, \quad \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(v_i\rho) = \theta_0 :$$

$$A_i = \frac{2}{\left(1 + \frac{\beta^2}{v_i^2}\right) J_0^2(v_i)} \cdot \int_0^1 \theta_0 \cdot \rho \cdot J_0(v_i\rho) d\rho = \frac{2\theta_0 \cdot J_1(v_i)}{v_i \left(1 + \frac{\beta^2}{v_i^2}\right) J_0^2(v_i)}.$$

Как будет показано ниже, требование $T(0) = 1$ и $Z(0) = 1$ является естественным для функций $T(s)$ и $Z(\varsigma)$.

Решением уравнения $Z'' + \chi^2 Z = 0$ является функция $Z(\varsigma) = B \cdot \cos(\chi\varsigma) + C \cdot \sin(\chi\varsigma)$ с неопределёнными коэффициентами B и C . Выполнение граничных условий (2б) возможно, если постоянная χ принимает значения корней χ_j уравнения

$$\operatorname{ctg} \chi = \frac{1}{2} \left(\frac{\chi}{\beta} - \frac{\beta}{\chi} \right). \quad (7)$$

Бесконечное семейство положительных корней χ_j позволяет получить семейство линейно независимых частных решений уравнения $Z'' + \chi^2 Z = 0$:

$$Z_j(\varsigma) = \cos \chi_j \varsigma + \frac{\beta}{\chi_j} \sin \chi_j \varsigma.$$

Тогда общее решение рассматриваемого уравнения представляется линейной комбинацией функций $Z_j(\varsigma)$:

$$Z(\varsigma) = \sum_{j=1}^{\infty} D_j \left[\cos \chi_j \varsigma + \frac{\beta}{\chi_j} \sin \chi_j \varsigma \right].$$

Чтобы выполнялось требование $Z(0) = 1$, необходимо выполнение условия на сумму числового ряда: $\sum_{j=1}^{\infty} D_j = 1$. Это условие оставляет свободу конструкции членов ряда. Выбирается $D_j = (1/2)^j$.

Уравнение для функции $T(s)$ переменной безразмерного времени s $T' + (\nu_i^2 + \chi_j^2)T = 0$ подчинено первым двум дифференциальным уравнениям, поэтому его частное решение $T_{ij}(s) = \exp(-(\nu_i^2 + \chi_j^2)s)$ должно быть встроено в общие решения указанных уравнений. В результате получается решение задачи (4):

$$\theta(s, \rho, \varsigma) = \left(\sum_{i=1}^{\infty} A_i \cdot \exp(-\nu_i^2 s) \cdot J_0(\nu_i \rho) \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{\infty} D_j \cdot \exp(-\chi_j^2 s) \cdot \left(\cos \chi_j \varsigma + \frac{\beta}{\chi_j} \sin \chi_j \varsigma \right) \right). \quad (8)$$

Видно, что требование $\sum_{j=1}^{\infty} D_j = 1$ обеспечивает выполнение начального условия задачи (4):

$$\sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(\nu_i \rho) = \theta_0.$$

2.5.3 Пример численной реализации решения задачи

Пример численной реализации решения при следующих данных: образец, выполненный из сплава ВК10КС, содержащий 90 % карбида вольфрама WC и 10 % кобальта, имеет форму круглой пластины с радиусом $R = 0,012$ м и высотой $H = 0,010$ м. Плотность сплава $\gamma = 16000$ кг/м³, удельная теплоёмкость c сплава в интервале температур 2000..2800 °С равна 200 Дж/(кг·К). Коэффициент теплопроводности сплава $\lambda = 150$ Вт/(м·К), коэффициент теплообмена $\alpha = 200$ Вт/(м²·К) в указанном интервале температур. Заданное начальное условие $\theta_0 = 2870$ °С.

Вычисляются параметры: коэффициент температуропроводности $a = \frac{\lambda}{c\gamma} = 4,7 \cdot 10^{-5}$ м²/с, $\beta = \frac{\alpha}{\lambda} \sqrt{RH} = 0,014605$. Связь безразмерных и исходных аргументов функций: $\tau = 2,5532s$, $r = 1,0954 \cdot 10^{-2} \rho$, $z = 1,0954 \cdot 10^{-2} \varsigma$.

Приближение решения (8) задачи, удерживающее первые 18 членов функциональных рядов:

$$\theta(s, \rho, \zeta) = \left(\sum_{i=1}^{18} A_i \cdot \exp(-\nu_i^2 s) \cdot J_0(\nu_i \rho) \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{18} D_j \cdot \exp(-\chi_j^2 s) \cdot \left(\cos \chi_j \zeta + \frac{\beta}{\chi_j} \sin \chi_j \zeta \right) \right).$$

С использованием системы Maple [273] компьютерной математики были найдены собственные числа ν_i :

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 0,17060, & \nu_2 &= 3,83552, & \nu_3 &= 7,01757, & \nu_4 &= 10,17490, & \nu_5 &= 13,32479, \\ \nu_6 &= 16,47152, & \nu_7 &= 19,61660, & \nu_8 &= 22,76073, & \nu_9 &= 25,90424, & \nu_{10} &= 29,04773, \\ \nu_{11} &= 32,19013, & \nu_{12} &= 35,33272, & \nu_{13} &= 38,47515, & \nu_{14} &= 41,61745, & \nu_{15} &= 44,75965, \\ \nu_{16} &= 47,90177, & \nu_{17} &= 51,04382, & \nu_{18} &= 54,18592 \end{aligned}$$

и коэффициенты A_i :

$$\begin{aligned} A_1 &= 2880,455, & A_2 &= -14,165, & A_3 &= 5,677, & A_4 &= -3,235, & A_5 &= 2,166, \\ A_6 &= -1,579, & A_7 &= 1,205, & A_8 &= -0,974, & A_9 &= 0,803, & A_{10} &= -0,669, \\ A_{11} &= 0,571, & A_{12} &= -0,499, & A_{13} &= 0,445, & A_{14} &= -0,397, & A_{15} &= 0,356, \\ A_{16} &= -0,321, & A_{17} &= 0,287, & A_{18} &= -0,260. \end{aligned}$$

Качество приближения к точному решению можно оценить по графику функции $\theta_{18}(\rho) = \sum_{i=1}^{18} A_i J_0(\nu_i \rho)$, приближающую постоянную θ_0 (рисунок 2.11); качество вполне удовлетворительное.

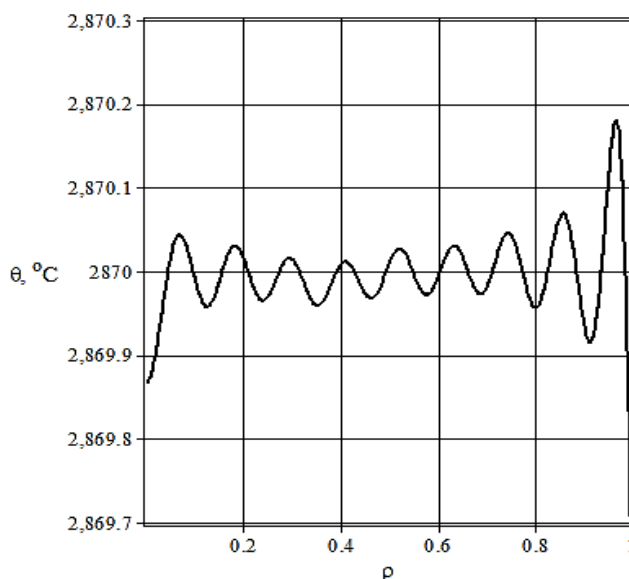


Рисунок 2.11 – Приближение начального условия отрезком функционального ряда

Так же, как корни уравнения (7), найдены собственные значения χ_j задачи:

$$\begin{aligned}\chi_1 &= 0,17070, & \chi_2 &= 3,15086, & \chi_3 &= 6,28783, & \chi_4 &= 9,42788, & \chi_5 &= 12,56879, \\ \chi_6 &= 15,70982, & \chi_7 &= 18,85111, & \chi_8 &= 21,99248, & \chi_9 &= 25,13390, & \chi_{10} &= 28,27537, \\ \chi_{11} &= 31,41686, & \chi_{12} &= 34,55836, & \chi_{13} &= 37,69989, & \chi_{14} &= 40,84142, & \chi_{15} &= 43,98296, \\ \chi_{16} &= 47,12451, & \chi_{17} &= 50,26606, & \chi_{18} &= 53,40762.\end{aligned}$$

На рисунке 2.12, *a – e* показана динамика температуры. Графики температур являются снимками распределения температуры по половине осевого сечения образца (в безразмерных координатах) в дискретные моменты времени в порядке его возрастания. Несмотря на заданный теплообмен с внешней средой по одному и тому же закону Ньютона по всем поверхностям цилиндра, в ранние моменты (до 0,1 с от момента включения начального условия $\theta(0, \rho, 0) = \text{const} = \theta_0$) эффект неравномерности снижения температуры по радиусу образца в поверхностном цилиндрическом слое практически не заметен; основное снижение температуры происходит по телу образца в целом. При этом теплообмен на плоских торцах и задание температуры $\theta(0, \rho, 0) = \theta_0$ на одном из торцов с самого начала приводит к выраженному осевому градиенту температур. Наблюдается динамика температурного поля, напоминающая эффект импульсного нагружения внешним тепловым источником. Через 5 мин. образец остынет до 1,5 °C, а график температуры будет подобным графику на рисунке 2.12, *e*.

Рисунок 2.13 показывает распределение температуры вдоль образующей цилиндра с радиусом $\rho = 0,5$ в различные моменты времени. Видно, что поток тепла от нагружаемого торца к свободному приводит к кратковременному повышению температуры в части образца, прилегающей к свободному торцу.

Следует указать, что интерес к изменению температуры обусловлен тем фактом, что её градиент и скорость изменения во времени влияет на структурообразование.

С учётом слабой зависимости температуры от радиальной координаты можно оценить главную составляющую градиента температуры $\frac{\partial \theta}{\partial \varsigma}(s, \varsigma)$ и ско-

рость её изменения $\frac{\partial \theta}{\partial s}(s, \varsigma)$ в каждой точке тела образца. В результате получаются оценки:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \varsigma} = \left(\sum_{i=1}^{18} A_i \cdot \exp(-\nu_i^2 s) \cdot J_0(\nu_i \rho) \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{18} D_j \cdot \exp(-\chi_j^2 s) \cdot (\beta \cos \chi_j \varsigma - \chi_j \sin \chi_j \varsigma) \right), \quad (9)$$

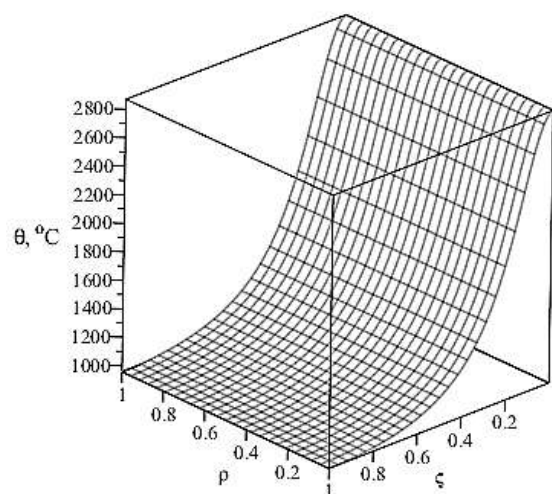
$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial s} = & - \left(\sum_{i=1}^{18} A_i \nu_i^2 \cdot \exp(-\nu_i^2 s) \cdot J_0(\nu_i \rho) \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{18} D_j \cdot \exp(-\chi_j^2 s) \cdot \left(\cos \chi_j \varsigma + \frac{\beta}{\chi_j} \sin \chi_j \varsigma \right) \right) - \\ & - \left(\sum_{i=1}^{18} A_i \cdot \exp(-\nu_i^2 s) \cdot J_0(\nu_i \rho) \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{18} D_j \chi_j^2 \cdot \exp(-\chi_j^2 s) \cdot \left(\cos \chi_j \varsigma + \frac{\beta}{\chi_j} \sin \chi_j \varsigma \right) \right). \quad (10) \end{aligned}$$

2.5.4 Анализ результатов экспериментов импульсной плазменной обработки твёрдосплавных пластин по разработанной модели

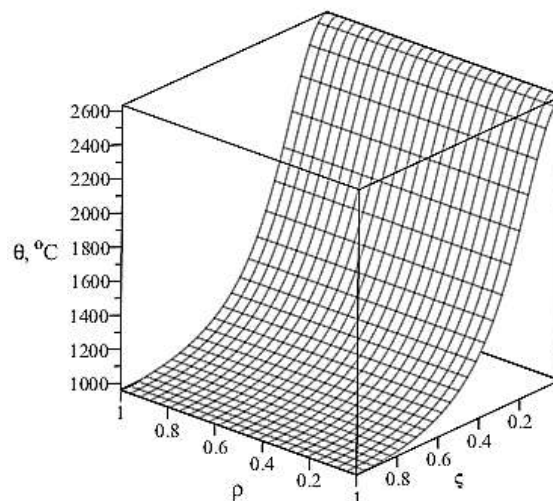
Эффекты электровзрывной обработки поверхности твёрдосплавной пластины разрядом на металлическую фольгу накопленной электрической энергии заключаются в создании импульса теплового потока такой мощности и продолжительности, что выделенное тепло расплавляет поверхностный слой пластины и вносит в материал пластины атомы взрываемого материала.

Выраженность перечисленных физических процессов зависит от параметров реализации энергетического импульса – градиента и скорости изменения температуры во времени.

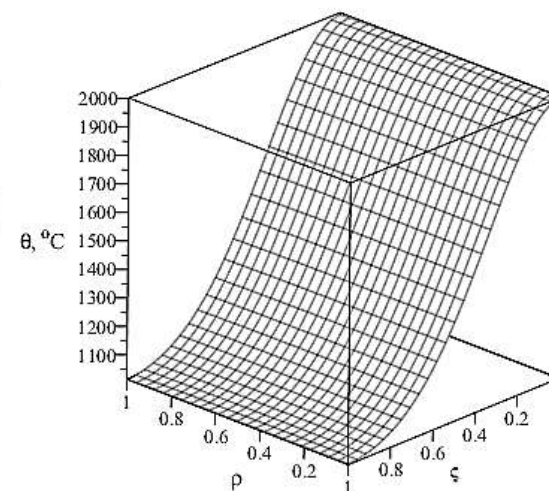
На рисунке 2.14 представлены графики оценки градиента температуры (9) в различные моменты времени.



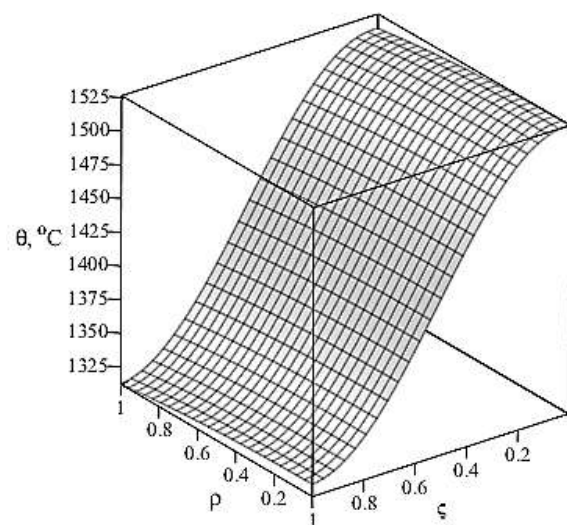
a $\tau = 50 \text{ мкс};$



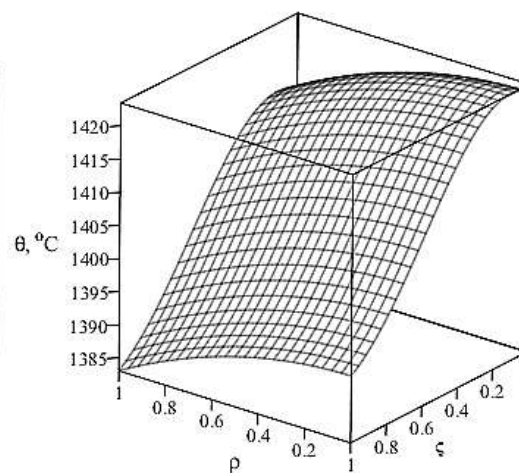
б $\tau = 10 \text{ мс};$



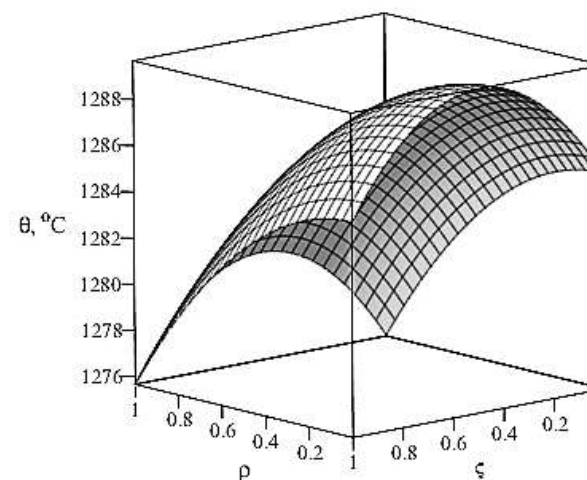
в $\tau = 0,1 \text{ с};$



г $\tau = 0,5 \text{ с};$

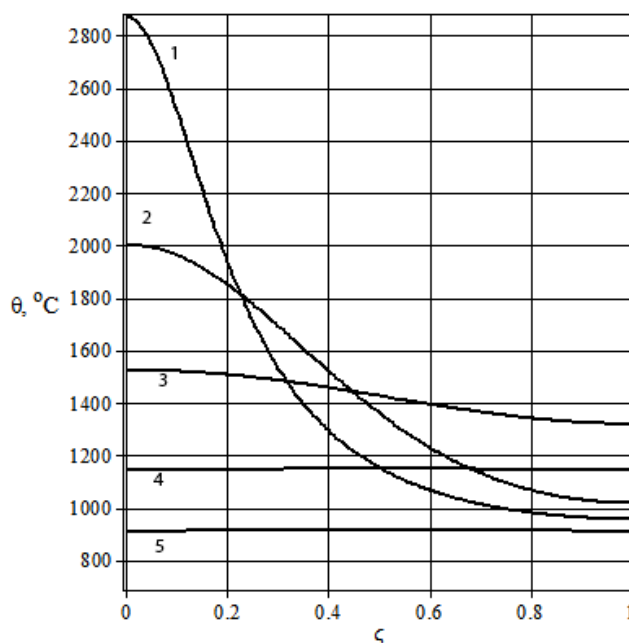


д $\tau = 1,0 \text{ с};$



е $\tau = 5,0 \text{ с}$

Рисунок 2.12 – Модель динамики температуры при обработке поверхности изделия импульсом энергии



1 – $\tau = 100$ мкс; 2 – $\tau = 100$ мс; 3 – $\tau = 0,5$ с; 4 – $\tau = 10$ с; 5 – $\tau = 20$ с.

Рисунок 2.13 – Распределения температуры вдоль оси образца в различные моменты времени

Градиент при $\tau = 0$ в изображении не отличается от градиента при $\tau = 50$ мкс, самое большое значение градиента наблюдается в первые десятки микросекунд на глубине 1,42 мм (в пересчёте от ζ к размерной координате z); толщина пластины $H = 10$ мм. Величина ζ – безразмерная, но не нормированная на единицу координата, значению $z = 10$ мм соответствует значение $\zeta = 0,913$.

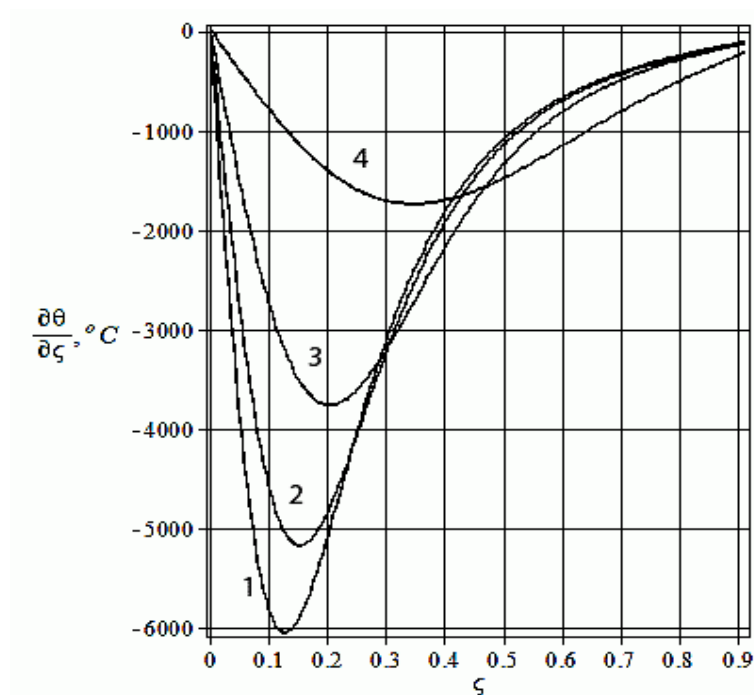
На рисунке 2.15 показаны графики скорости (10) изменения температуры в различные моменты времени.

В начальный момент наибольший градиент температуры наблюдается под нагружаемой поверхностью на глубине 1420 мкм и достигает значений

$$6000 \left[\frac{K}{1\zeta} \right] = \frac{6000}{1z/91,3} \left[\frac{K}{м} \right] = \frac{6000 \times 91,3}{10^6} \approx 0,55 \left[\frac{K}{мкм} \right] \approx 0,52 \left[\frac{°C}{мкм} \right].$$

В то же время в начальный момент наибольшая скорость изменения температуры наблюдается на поверхности образца ($z = 0$) и достигает значения

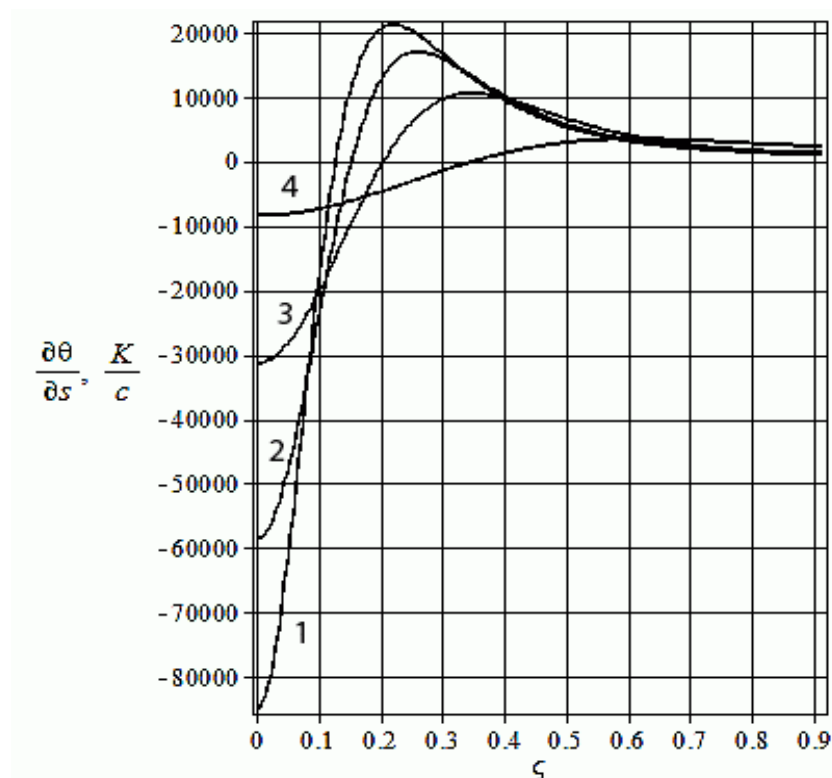
$$80000 \left[\frac{K}{1s} \right] = \frac{80000}{0,39167} \left[\frac{K}{с} \right] \approx 0,204 \left[\frac{K}{мкс} \right] \approx 0,203 \left[\frac{°C}{мкс} \right].$$



1 – $\tau = 50$ мкс; 2 – $\tau = 5$ мс; 3 – $\tau = 20$ мс; 4 – $\tau = 100$ мс

Рисунок 2.14 – Распределения основной составляющей градиента температуры вдоль оси образца в различные моменты времени

Исходя из этих представлений, рассмотрены результаты экспериментов по электровзрывному нагружению круглых пластин с радиусом $R = 0,012$ м и высотой $H = 0,010$ м, выполненных из сплава ВК10КС. Плоскость пластины подвергалась высокоэнергетическому воздействию от разряда электроэнергии, накопленной батареей высоковольтных конденсаторов, через взрывающиеся проводники (титановая, алюминиевая фольга, углеграфитовые волокна). С учётом оценок разрядное устройство обеспечивало плотность мощности нагружения $q = 6,0$ ГВт/м² в импульсе длительностью 100 мкс (особенности электровзрывной обработки поверхности прямоугольных пластин из сплава ВК10КС при других условиях нагружения были рассмотрены в работах [274, 275]).



1 – $\tau = 50$ мкс; 2 – $\tau = 5$ мс; 3 – $\tau = 20$ мс; 4 – $\tau = 100$ мс

Рисунок 2.15 – Распределения скорости изменения температуры вдоль оси образца в различные моменты времени

Данные теоретического анализа свидетельствуют о значимости такого фактора в реализации импульса, как локальная скорость изменения температуры вдоль оси образца в различные моменты времени, поскольку структурообразование поверхностного модифицированного слоя можно объяснить с позиции интенсивного отвода тепла, в частности, неравновесного состояния.

По данным рентгенографического исследования после ЭВЛ углеродом, алюминием, титаном, выполненном в высокоэнергетическом режиме, идентифицируется фаза – карбид дивольфрама W_2C . Данная фаза формируется в неравновесном состоянии при высоких скоростях изменения температуры вдоль оси образца после оплавления поверхностного слоя твёрдого сплава плазменным фронтом с температурой 6000 °C при ЭВЛ.

Согласно диаграмме состояния системы $W-C$ (рисунок 2.9) карбид дивольфрама W_2C при высоких температурах имеет небольшую область гомогенности, распространяющуюся в богатую вольфрамом сторону, т.е. по сравнению

с монокарбидом вольфрама карбид дивольфрама W_2C образуется при меньшем содержании углерода.

Если бы предположительно после ЭВЛ охлаждение модифицированной поверхности происходило в равновесных условиях, но при таком же содержании углерода, как при формировании карбида дивольфрама, то вероятнее всего вместо карбида дивольфрама образовывалась бы охрупчивающая η_I -фаза – двойной карбид вольфрама и кобальта Co_3W_3C , недопустимый по ГОСТ 9391-85.

Таким образом, результаты теоретического анализа коррелируют с результатами структурообразования поверхностных слоёв твёрдосплавных пластин после электровзрывного легирования разных проводников. Установлено, что при всех взрываемых проводниках в неравновесных условиях (при высоких уровнях изменения скорости во времени и градиента температуры) от переднего фронта энергетического импульса формируется карбид дивольфрама, что подтверждают данные рентгенографического исследования.

2.6 Выводы

1. Дано обоснование выбранным способам поверхностного упрочнения карбидовольфрамовых твёрдых сплавов, с помощью которых возможно расширить диапазон рабочих характеристик этих сплавов. В качестве поверхностного упрочнения твёрдосплавных изделий из карбидовольфрамовых твёрдых сплавов предлагается применять способы упрочнения, используя различные источники внешних высокоэнергетических воздействий: электровзрывное легирование, электроэрозионное упрочнение легированием и нанесение ионно-плазменного покрытия состава $TiN + ZrN$. В качестве объёмного упрочнения твёрдосплавных изделий из карбидовольфрамовых твёрдых сплавов рекомендуется использовать закалку в водополимерных средах для дополнительного легирования кобальтовой связующей с ГЦК решёткой с целью её стабилизации. Рекомендуемые упрочняющие технологии позволят выбирать оптимальные

схемы упрочнения твёрдых сплавов для конкретных условий эксплуатации, обеспечивая ему повышение эксплуатационной стойкости в несколько раз.

2. С помощью математического моделирования рассмотрен процесс обработки твёрдого сплава ВК10КС импульсом энергии при электровзрывном легировании в форме задачи для однородного уравнения теплопроводности с граничными условиями III рода. В задаче действие внешнего энергетического источника эквивалентно заданию начального условия, уровень которого оценивается по энергии импульса. Изменение температуры от начала действия импульса определяется механизмом теплопроводности материала объекта обработки и его размерами и мало зависит от длительности импульса энергетической обработки при неизменном значении его энергии. Установлено, что в начальный момент импульсной плазменной обработки поверхности твёрдого сплава наибольшая скорость изменения температуры наблюдается на поверхности образца ($z = 0$) и достигает значения $0,204 \text{ } ^\circ\text{K/мкс}$, это позволяет сделать заключение о формировании структур в поверхностном слое твёрдого сплава ВК10КС в неравновесных условиях, что в дальнейшем подтверждается экспериментальными данными.

3 Изучение влияния термической обработки на структуру и свойства карбидовольфрамовых твёрдых сплавов

3.1 Общая характеристика водополимерных сред для термической обработки твёрдых сплавов

Согласно работам [49, 75 – 78] использование карбидовольфрамового твёрдого сплава в закалённом состоянии в различных условиях эксплуатации способствует сокращению его расхода на единицу продукции, улучшению ряда других технико-экономических показателей производства.

Известно [208, 276 – 280], что в процессе работы масло окисляется при постепенном накоплении в нем продуктов термического разложения, грязи, окалины и других примесей, его вязкость повышается, а закаливающая способность снижается. В процессе эксплуатации закалочных масел происходит их загрязнение водой. Вода, находящаяся в масле обычно в виде мелкодисперсных капель, приводит к изменению характеристик охлаждения, ибо в этих условиях на поверхности охлаждаемых деталей возникает неконтролируемая и часто локальная паровая оболочка. Это типичные условия, способствующие возникновению деформаций и трещин. К недостаткам масел следует также отнести повышенную воспламеняемость (температура вспышки $165 \div 300$ °C).

В связи с этим в последнее время большое внимание уделяют разработке и применению охлаждающих сред на основе водорастворимых полимеров при закалке различных сталей [177 – 207]. Все полимерные охлаждающие среды предназначены для замены масел с целью устранения их недостатков (возгораемость, задымленность, загрязнение окружающей среды). Изменяя концентрацию полимеров в воде, можно в широких пределах варьировать охлаждающую способность среды. При малых концентрациях полимеров она близка к охлаждающей способности воды, при больших – к охлаждающей способности масла. Однако следует учитывать, что растворимость полимеров в воде меняет-

ся с изменением температуры, что влечет изменение охлаждающей способности. Нагрев таких охлаждающих сред выше $50 \div 60$ °С приводит к резкому снижению интенсивности охлаждения.

Водные растворы полимеров не являются универсальными закалочными средами. Каждая из них может быть использована для закалки вполне определенных конкретных изделий. Вопрос о создании универсальных сред, способных полностью заменить масло в качестве закалочной среды, в настоящее время окончательно не решен.

Закалочная полимерная среда, используемая вместо минеральных масел, должна обладать следующими преимуществами:

- 1) не должна ухудшать экологическую обстановку предприятий;
- 2) должна обеспечивать комплекс свойств закаливаемого металла такой же, как минеральные масла;
- 3) должна превышать время эксплуатации закалочных масел;
- 4) должна быть дешевле, чем масла.

Следует отметить, что в настоящее время существующие затруднения в проведении работ по исследованию синтетических закалочных сред в определенной степени обусловлены отсутствием единых методик, а также недостаточным количеством публикаций по комплексным сравнительным исследованиям и фактическим результатам по свойствам различных изделий после закалки в этих средах.

В настоящей работе для термической обработки твёрдого сплава марки ВК10КС использовались водные растворы полимеров типа ПК-М, Бреокс-Термо А, Термовит М, которые ранее не использовались для термообработки твёрдых сплавов [209 – 212, 281].

Закалочная жидкость ПК-М, аналог полимерной жидкости ПК-2 [282 – 286], представляет собой водный раствор полимера натрий-железосодержащей соли полиакриловой кислоты с модифицированной молекулярной структурой, нейтрализованный натриевой щелочью до водородного показателя раствора $pH = 6,5 \div 10,0$ (концентрат водополимерной закалочной среды ПК-М изготавли-

вают в соответствии с техническими требованиями ТТ 712186688-01-03 ЗАО «ПолиTERM – Тюмень»).

Среда ПК-М является нетоксичной, негорючей, неагрессивной в коррозионном отношении жидкостью, поэтому ее эксплуатация не требует специальных средств защиты обслуживающего персонала и оборудования. Закаливающая способность среды ПК-М регулируется изменением концентрации полимера в растворе, температуры или интенсивности перемешивания ванны. Входящий в состав жидкости полимер обладает высокой сопротивляемостью термодеструкции, что определяет хорошую технологическую стойкость жидкости, в 2 ÷ 3 раза превышающую стойкость нефтяных масел и в несколько раз – стойкость других сред (на основе моносulfитных щелоков, карбоксиметилцеллюлозы, полиакриламида). При случайном замораживании и последующем оттаивании водный раствор полимера не теряет своих технологических свойств.

Закалочная жидкость Бреокс Термо А на основе сополимеров этиленгликоля и полипропиленгликоля производства ООО «ВПО Волгохимнефть» (концентрат водополимерной закалочной среды Бреокс Термо А изготавливают в соответствии с техническими условиями ТУ 2422-003- 34686523-2003) не содержит веществ, которые могут нанести вред здоровью и окружающей среде, а также не может приводить к образованию газов, паров и аэрозолей, является негорючей, неагрессивной в коррозионном отношении жидкостью. Ее эксплуатация не требует специальных средств защиты обслуживающего персонала.

Закалочная жидкость Термовит М представляет собой водный раствор полимера на основе концентрата Термовит М производства ЗАО НПО «Промэкология» г. Омск (концентрат водополимерной закалочной среды Термовит М изготавливают в соответствии с техническими условиями ТУ 2219-045-23763315-2007). Водные растворы полимера концентрата Термовит М не обладают пенообразованием, раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки, не оказывают вредного влияния на сердечно-сосудистую и кроветворную систему организма человека. Закалочная жидкость Термовит М не выделяет дым и вредные для здоровья пары, допускается утилизация отработанной

жидкости в канализацию, исключается риск пожара, сохраняются стабильные свойства при длительном хранении. Закалочная жидкость Термовит М не обладает пенообразованием, более длительно эксплуатируется (количество закаливаемых изделий по массе в соотношении к массе закалочного состава как 70:1).

Использование в качестве закалочных жидкостей водных растворов полимеров обеспечивает по сравнению с закалкой в масле следующие преимущества:

- 1) улучшается экологическая обстановка в цехе;
- 2) после закалки в вышеперечисленных полимерах детали не нуждаются в промывке (это сокращает финансовые затраты на технологический процесс);
- 3) в процессе эксплуатации не требуется замены водных растворов полимеров в закалочном баке (как этого периодически требуется для промышленного масла), рабочее состояние водных растворов полимеров поддерживается проведением корректировок – добавлением концентрата, воды (в основном), исходя из результатов контроля охлаждающей способности ванны;
- 4) стоимость водных полимерных растворов в $2 \div 10$ раз дешевле промышленного масла И-20А;
- 5) очистка закалочного бака от оседающей на дно окалины производится по мере необходимости, при этом не требуется какого-либо обезвреживания извлеченного шлама.

3.2 Изучение охлаждающей способности водополимерных растворов

Основным и наиболее объективным параметром оценки свойств закалочных сред является их охлаждающая способность, характеризующаяся зависимостью скорости охлаждения образца от его температуры, поэтому её изучение для новых водополимерных закалочных сред различных концентраций с целью замены промышленного масла вызывает теоретический и практический интерес.

Охлаждающая способность водополимерных растворов, нагретых до температур 20, 30, 40, 50, 60 °С, изучалась при помощи прибора «Компатон» производства ЗАО НПО «Промэкология» г. Омск, который представляет собой термометр цифровой и датчик температуры шаровидной формы диаметром 20 мм, имеющий в своём геометрическом центре термопару.

Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью программы *TS soft* с учётом погрешности измерения температуры ± 1 °С. В результате были построены кривые охлаждения, полученные при разных температурах, и проведён сравнительный анализ заданных концентраций водополимерных закалочных сред с индустриальным маслом И-20 А и водой.

В настоящей работе были исследованы охлаждающие способности водных растворов полимеров различных концентраций ПК-М (от 2 до 15 %), Брекс Термо А (от 2 до 15 %), Термовит М (от 2 до 8 %) при температурах нагрева растворов от 20 до 60 °С. Выбор концентраций в 2 раза меньше для водных растворов полимера Термовит М обусловлен большей вязкостью самого концентрата. Выбор рабочего интервала температур 20 ÷ 60 °С водополимерных растворов связан с тем, что оптимальным температурным интервалом для индустриальных масел при закалке является интервал 40 ÷ 60 °С.

Кривые охлаждения снимались в циркулирующей среде (в производственных условиях это может быть осуществлено барботажем или механическим перемешиванием). При этом за основу выбирался тот пробный раствор, кривая охлаждения которого в интервале температур (800 ÷ 100 °С) совпадает с кривой охлаждения масла или максимально приближается к ней. Такими водными растворами являются ПК-М с концентрацией полимера 10 %, Брекс Термо А с концентрацией полимера 8 % и Термовит М с концентрацией полимера 4,0 ÷ 4,5 %. Кривые охлаждения данных растворов представлены на рисунках 3.1 – 3.3.

Из данных кривых видно, что изменение концентрации полимера в растворе позволяет существенно изменить характеристики закалочной среды, в том числе и среднюю скорость охлаждения. Средние скорости охлаждения в 10

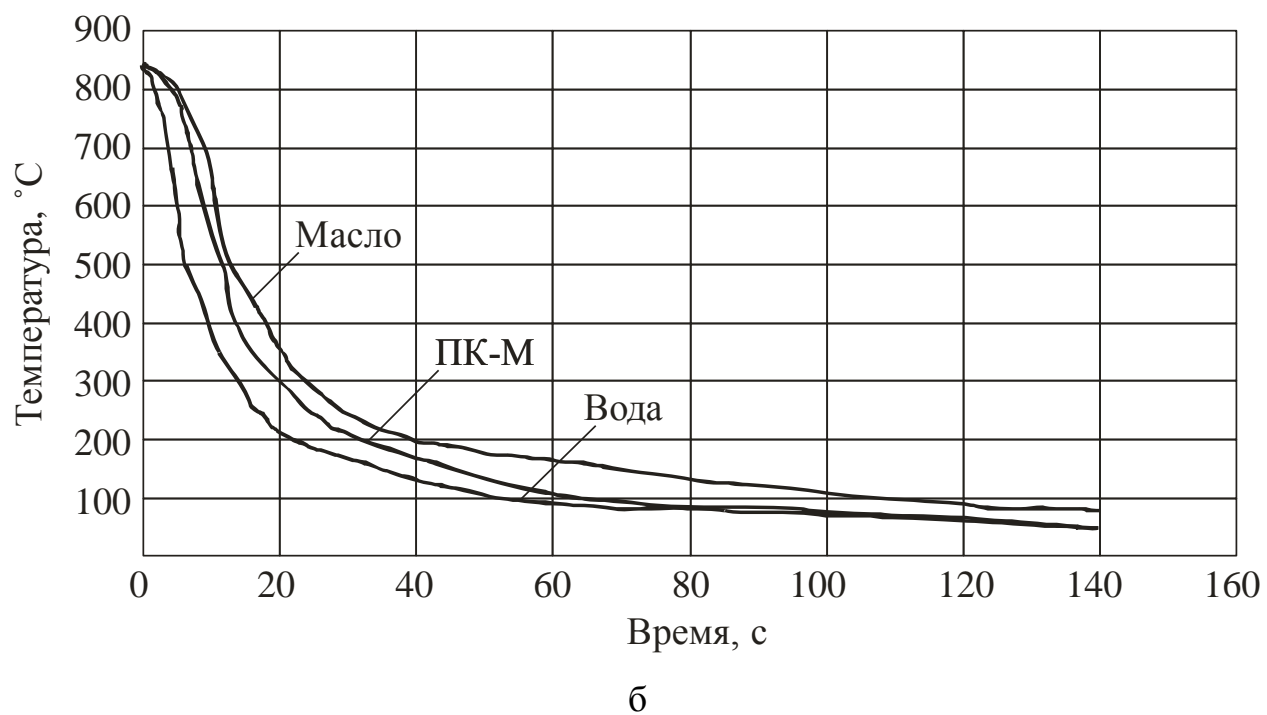
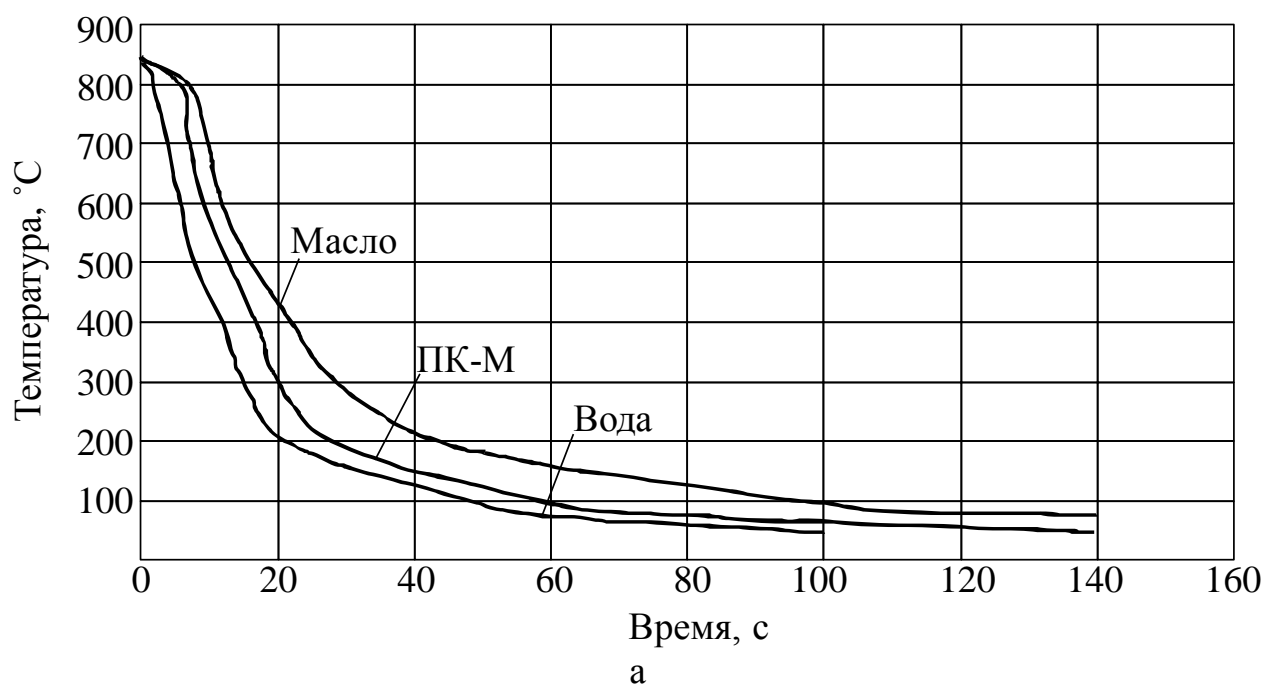
% растворе ПК-М при температурах $+20...+40\text{ }^{\circ}\text{C}$, в $4 \div 4,5\%$ растворе Термовит М при температурах $+20...+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 8 % растворе полимера Бреокс Термо А в интервале температур $+20...+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ близки к средней скорости охлаждения в масле [287 – 289]. Поэтому именно такие составы закалочных сред использовались для испытаний в процессе эксплуатации и при исследовании состава «подпиточного» раствора для восстановления охлаждающей способности среды по мере уменьшения объема ванны. Уменьшение объема ванны происходит в основном за счет испарения воды, а изменение концентрации полимера – в результате выноса рабочего раствора с закаленными деталями.

Предварительно перед закалкой производилось приготовление закалочных сред непосредственно в закалочном баке или в специальной емкости, оборудованных системами «подогрева – охлаждения», перемешивания и контроля температуры и уровня закалочного раствора. Система «подогрева – охлаждения» может быть выполнена в виде змеевика, расположенного по боковым внутренним стенкам емкости, соединенного с сетями горячей и холодной воды. Охлаждающая способность водополимерных жидкостей измерялась с помощью прибора «Компатон».

Точка контроля температуры должна находиться на $\frac{1}{2}$ высоты залива жидкости или на уровне погружения закаливаемых деталей.

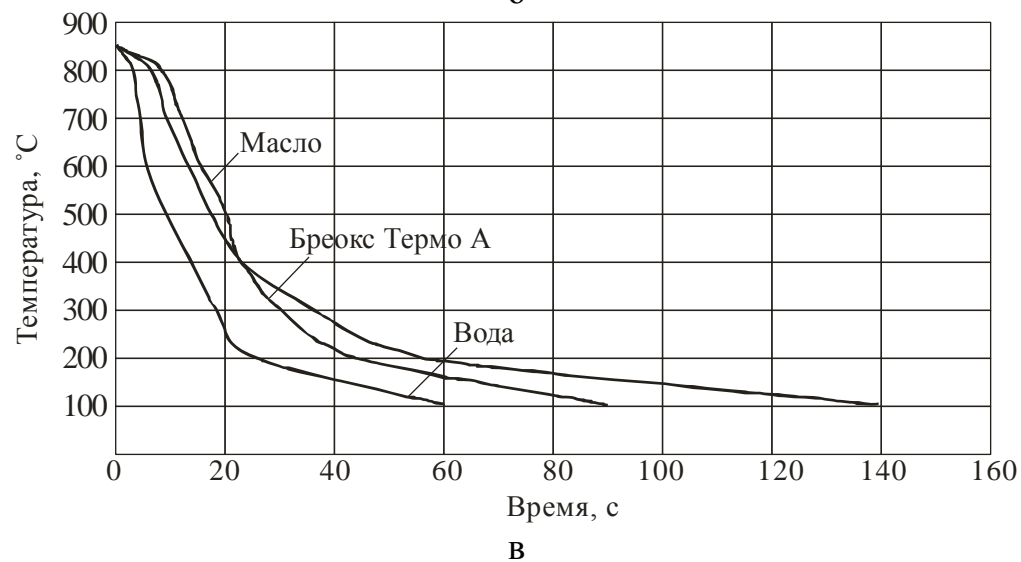
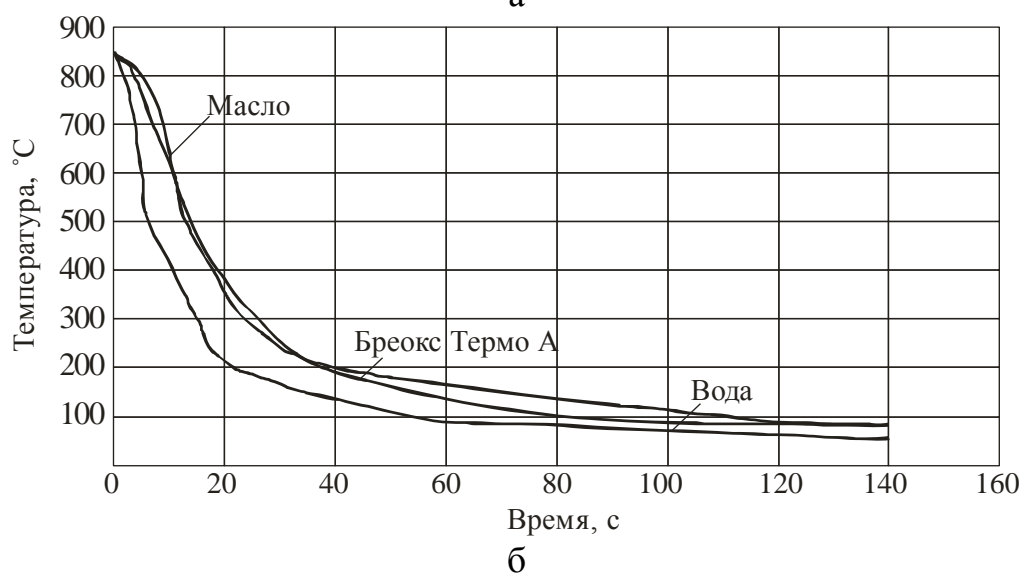
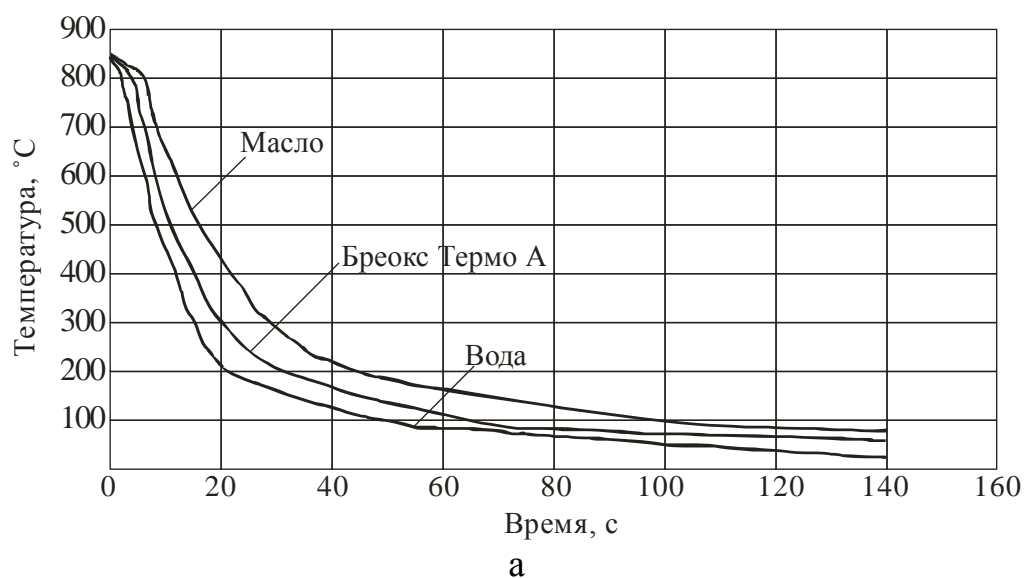
Процесс приготовления закалочной ванны включает в себе три основных этапа: 1) растворение концентрата; 2) гомогенизация раствора; 3) «приработку» (искусственное старение).

Необходимое для приготовления закалочной среды количество воды и концентрата полимеров определялось, исходя из результатов анализов охлаждающих способностей пробных растворов полимеров в сравнении с кривыми охлаждения масла И-20А.



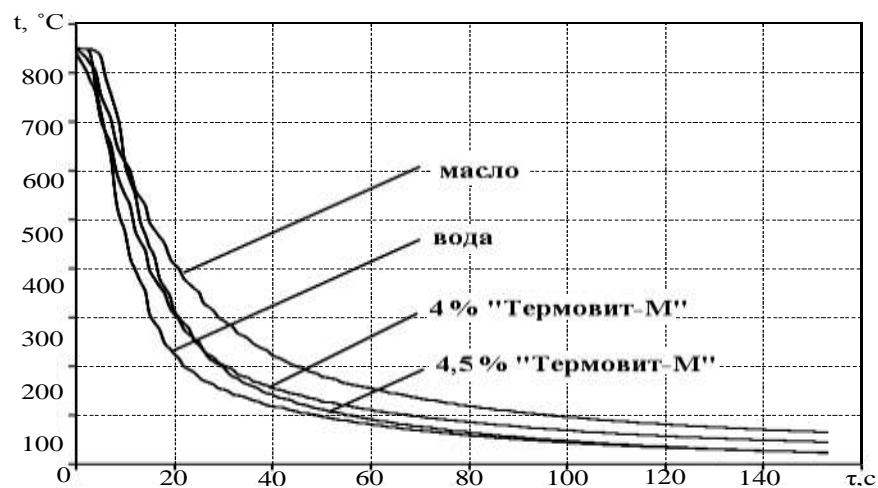
а – 20 °C; б – 40 °C

Рисунок 3.1 – Термограммы охлаждения 10 % водных растворов
полимера ПК-М

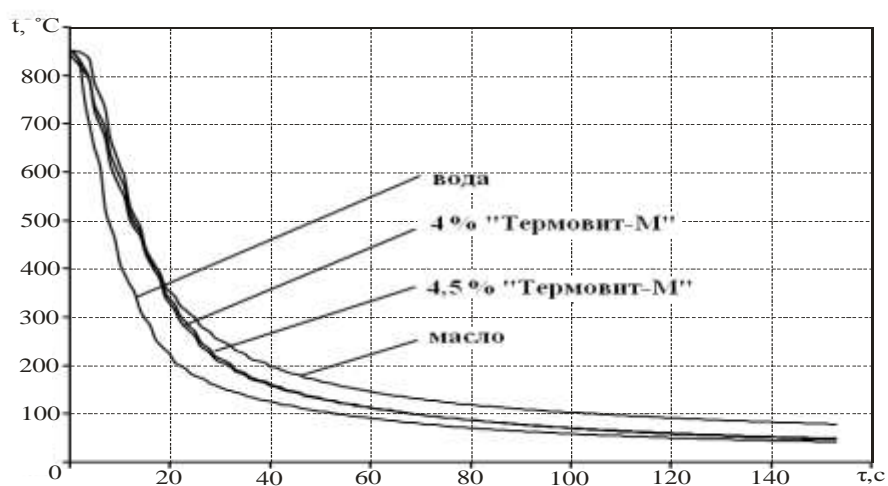


а – 20 °C; б – 40 °C; в – 60 °C

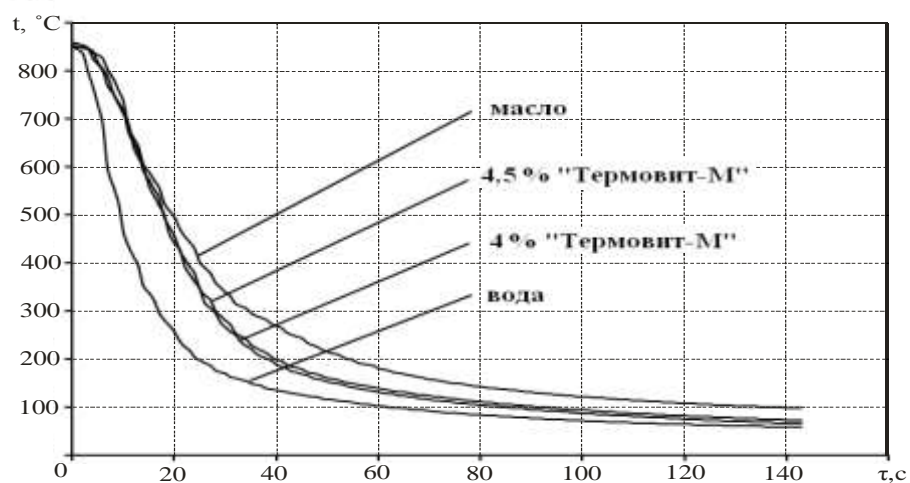
Рисунок 3.2 – Термограммы охлаждения 8 % водных растворов полимера Бреокс Термо А



а



б



в

а – 20 °C; б – 40 °C; в – 60 °C

Рисунок 3.3 – Термограммы охлаждения водных растворов полимера Термовит М

Приготовление рабочих составов производилось в следующем порядке. Вначале в емкость заливают половину расчетного количества воды. Затем при включенном перемешивании приливают расчетное количество концентрата. Раствор активно перемешивают в течение 30 минут. Далее в емкость доливают оставшаяся половина расчетного количества воды. Раствор при активном перемешивании выдерживают в течение $30 \div 50$ минут.

Для гомогенизации раствора приготовленную закалочную ванну оставляют при слабом перемешивании на одни сутки. По истечении суток раствор контролируют по показателю pH и по охлаждающей способности. Для контроля отбирают пробу жидкости из бака в количестве 0,5 литра.

В целях стабилизации охлаждающей способности закалочной жидкости ванна должна обязательно пройти «приработку» (искусственное старение), заключающуюся в охлаждении с закалочной температуры серии садок «балласта» при активном перемешивании жидкости в баке. Приработка охлаждением «балласта» производится только вновь приготавливаемой ванны. При проведении корректировок добавления концентрата полимера в процессе дальнейшей многолетней эксплуатации ванны не требуется осуществления приработки.

3.3 Изучение структуры и свойств твёрдого сплава после закалки в водополимерных жидкостях

В настоящей работе закалке в водных растворах различных полимеров подвергался твердый сплав марки ВК10КС, микроструктура которого в спечённом состоянии состоит из зёрен монокарбида вольфрама WC , размер которых составляет 2...8 мкм, и кобальтовой связующей (рисунок 3.4).

Микроструктура твёрдого сплава ВК10КС после спекания состоит из зёрен монокарбида вольфрама WC и кобальтовой связующей. Зёрна монокарбида вольфрама выглядят как многогранники с чёткими границами, после спекания они в сплавах в большинстве случаев расположены по отношению друг к другу под острыми углами от 10 до 80 градусов. Углы карбидных зёрен между собой

могут служить концентраторами напряжений и при дальнейшей эксплуатации и способствовать образованию микротрещин.

Связующая фаза состоит из кобальта, в котором может быть растворено небольшое количество вольфрама и углерода. По данным Сузуки и Кубота, описанным в [290], при комнатной температуре в связующей фазе может растворяться, в зависимости от содержания углерода в сплаве, от 2 % до 10 % вольфрама.

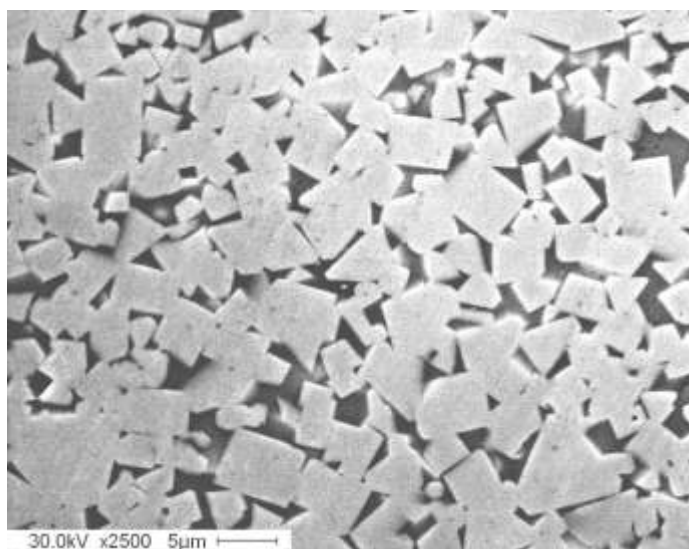


Рисунок 3.4 – Микроструктура сплава BK10KC в спечённом состоянии

Эксплуатационные характеристики твёрдых сплавов зависят во многом от состояния связующей фазы. Изменение химического состава и свойств этой фазы достигается путём различных видов термической обработки. Одним из методов упрочнения сплавов является закалка, позволяющая фиксировать структурные изменения, которые происходят во время нагрева и охлаждения. Применение к твёрдым сплавам закалки основывается на известном факте: в твёрдых растворах, образованных на основе металла (к таковым относится кобальтовая связующая), с увеличением легирующего элемента повышается сопротивление пластической деформации [291]. Легирующие элементы, имеющие ограниченную растворимость в матричной фазе, в большей степени искажают решётку последней и приводят к возрастанию прочностных характери-

стик, что, в свою очередь, должно положительно сказаться на уровне прочности всего сплава [49].

По рекомендации [49, 70] показано, что прочность и долговечность твёрдых сплавов повышается после нагрева до температуры выше 1000 °С, так как при этом начинается интенсивное растворение вольфрама и углерода в кобальте. По результатам исследований сотрудников Института сверхтвёрдых материалов НАН Украины [49, 75, 76] установлено, что наилучшим комплексом механических свойств обладают сплавы ВК10, закалённые в индустриальном масле от температур 1100 ÷ 1150 °С.

С учётом вышеописанных рекомендаций в работе твёрдый сплав ВК10КС подвергался закалке от температур 1150 °С в водополимерных растворах ПК-М, Бреокс Термо А, Термовит М с концентрациями, описанными ранее, при температуре 40 °С. Для сравнения сплав ВК10КС, нагретый до этих же температур, подвергался закалке в индустриальном масле И-20А при температуре 40 °С.

Нагрев под закалку твёрдого сплава производился в печи-ванне с хлористым барием (99 % $BaCl_2$) с добавлением раскислителей – жёлтой кровяной соли K_4FeCN_6 (0,8 % от массы) и $CaCO_3$ (0,2 % от массы). Этот состав соляной ванны позволяет не только предохранить от окисления и обезуглероживания поверхностный слой термообрабатываемого сплава, но и создаёт температурные условия, обеспечивающие изменение структурных параметров в сплаве. Время выдержки твёрдого сплава в соляном расплаве определяется габаритами и массой термообрабатываемых изделий.

Исследуемые закалённые образцы не содержали трещин, однако, на твёрдом сплаве, закалённом в 8 % полимере Бреокс Термо А, появился трудноустраняемый коричневый налёт, для удаления которого требуется дополнительная промывка изделий в горячем 10 % растворе каустической соды или дополнительная пескоструйная обработка.

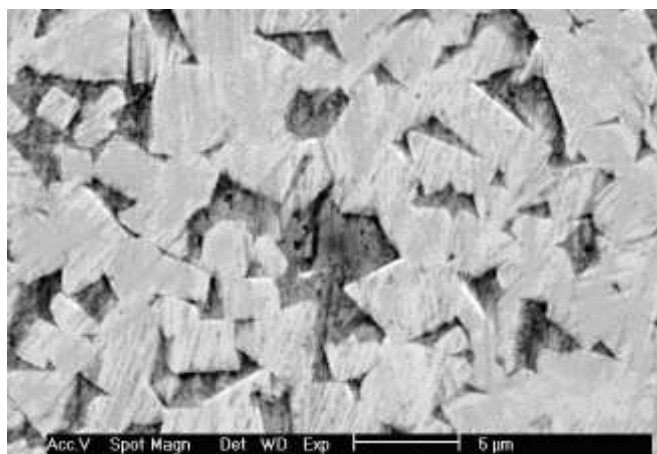
Исследование структуры твёрдого сплава после закалки в описанных водных растворах полимеров осуществлялось с помощью растрового электрон-

ного микроскопа «*Philips XL-30*». Микроструктуры твёрдого сплава ВК10КС во вторичных электронах после закалки представлены на рисунке 3.5.

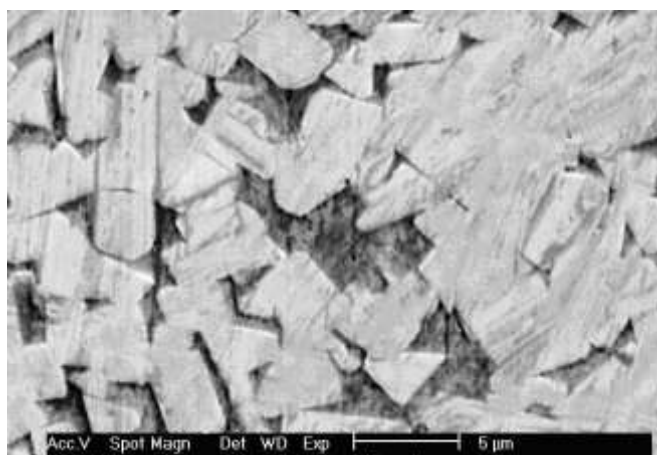
Следует отметить, что микроструктуры твёрдого сплава после закалки в водополимерных растворах и после закалки в индустриальном масле И-20А не отличаются друг от друга. Можно наблюдать изменения в конфигурации зерен монокарбида вольфрама WC . Они заключаются в размытых границах зёрен, особенно в острых двугранных углах (рисунок 3.6).

Углы многогранников могут являться концентраторами напряжений при эксплуатации, в то время как после термообработки вершины многогранников несколько сглажены. Такая картина может являться следствием частичного растворения зерен монокарбида вольфрама в кобальте при нагреве под закалку, за счёт чего углы притупляются и приобретают более округлую форму, при этом происходит уменьшение размеров монокарбидов вольфрама на 2...4 мкм. Учитывая, что травление микрошлифов образцов в исходном и термически обработанном состоянии было идентичным, обращает на себя внимание ухудшение травимости кобальтовой фазы в термически обработанном твёрдом сплаве (рисунок 3.5). Ухудшение травимости говорит об изменении химического состава связующей фазы: чем меньше растворено в кобальте легирующих элементов, тем травимость ярче. Дополнительное растворение вольфрама в кобальтовой связующей подтверждают данные энергодисперсионного анализа (таблица 3.1, рисунок 3.7, места съёмки спектров в кобальтовой связующей выглядят в виде прижогов и обозначены крестиком на рисунке 3.6).

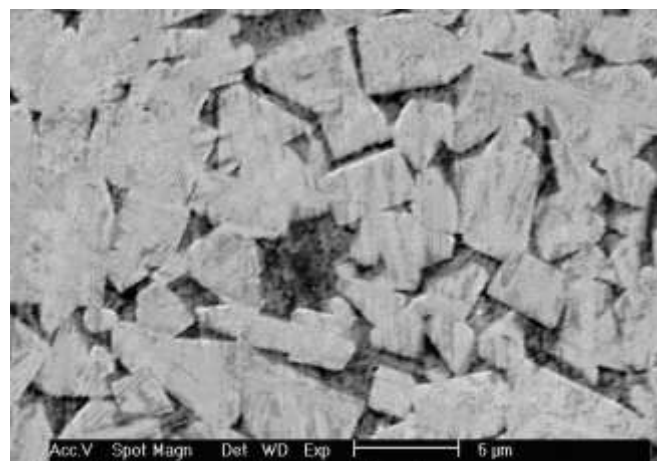
Легирование кобальтовой фазы при закалке отражается в увеличении параметра кристаллической решётки до значений $a = 3,574 \text{ \AA}$ вместо $a = 3,552 \text{ \AA}$ в исходном состоянии.



а



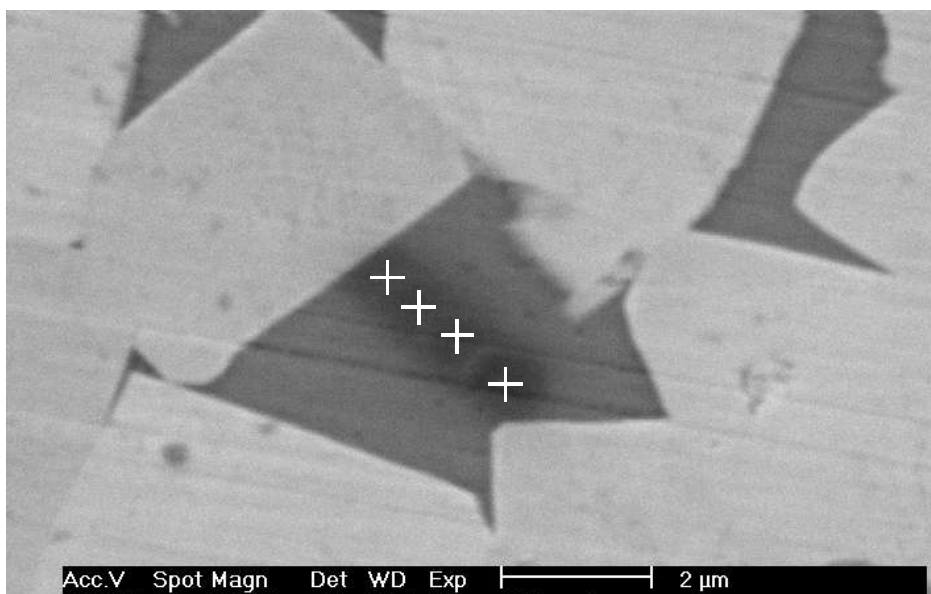
б



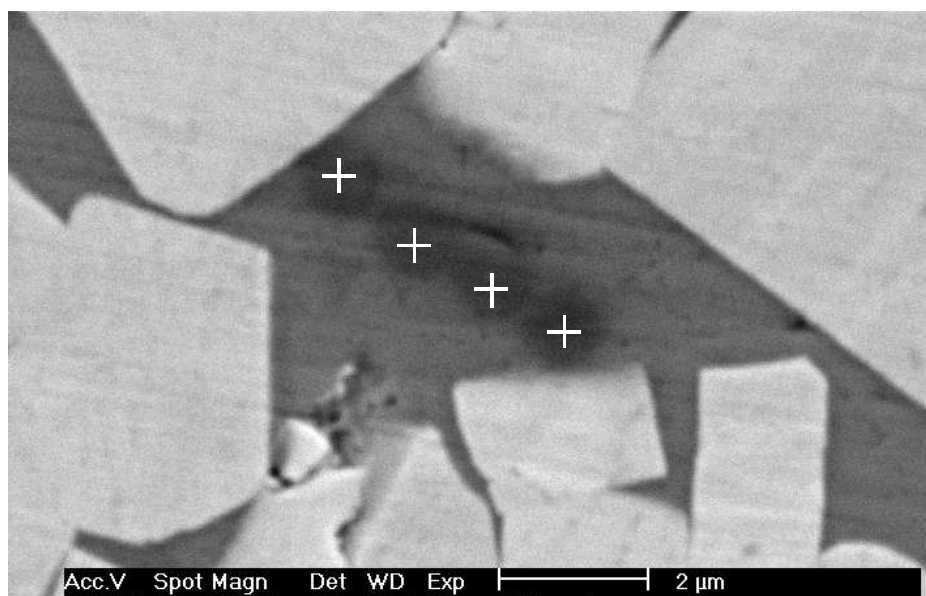
в

а – 10 % ПК-М; б – 8 % Бреокс Термо А; в – 4 % Термовит М

Рисунок 3.5 – Микроструктуры твёрдого сплава ВК10КС после закалки
в полимерах



а



б

а – масло И-20А; б – 4 % раствор полимера Термовит М

Рисунок 3.6 – Микроструктура твёрдого сплава ВК10КС после закалки

Несмотря на то, что охлаждающие способности рассматриваемых водополимерных сред соответствующих концентраций максимально приближены к охлаждающей способности индустриального масла, всё же они занимают промежуточное положение между охлаждающей способностью воды и масла. Поэтому следует отметить, что большее легирование кобальтовой связующей достигла при закалке твёрдого сплава в водополимерных средах из-за более быст-

рого охлаждения. При этом концентрация растворённого вольфрама в кобальте при закалке в 4 % водополимерном растворе Термовит М в среднем достигает 20,18 %, а при закалке в масле она составляет 13,6 %. В исходных образцах в спечённом состоянии в кобальтовой связке растворяется в среднем 10,89 % вольфрама.

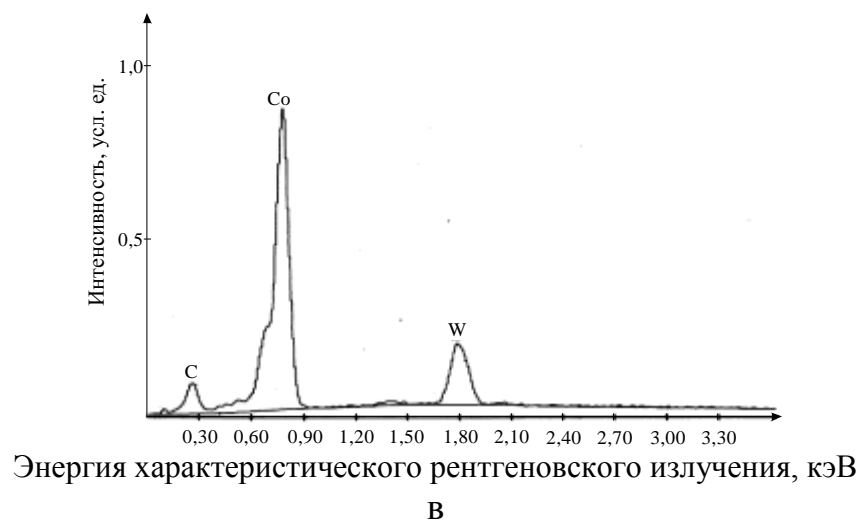
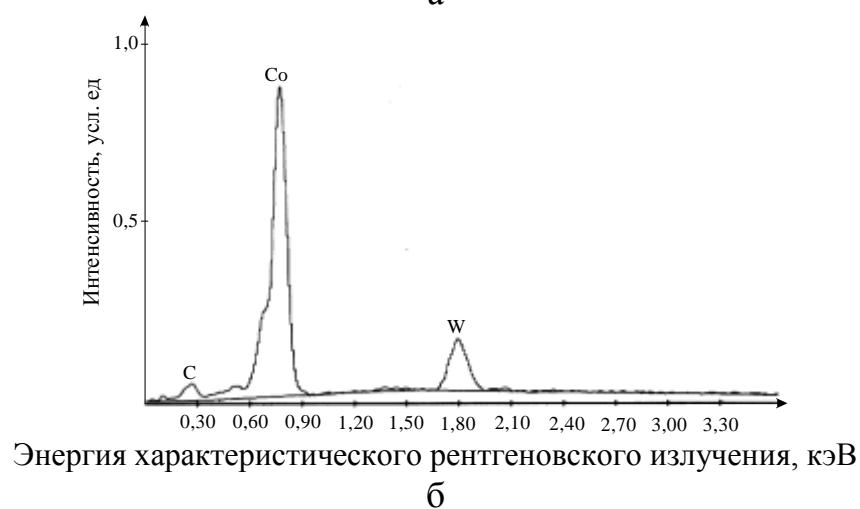
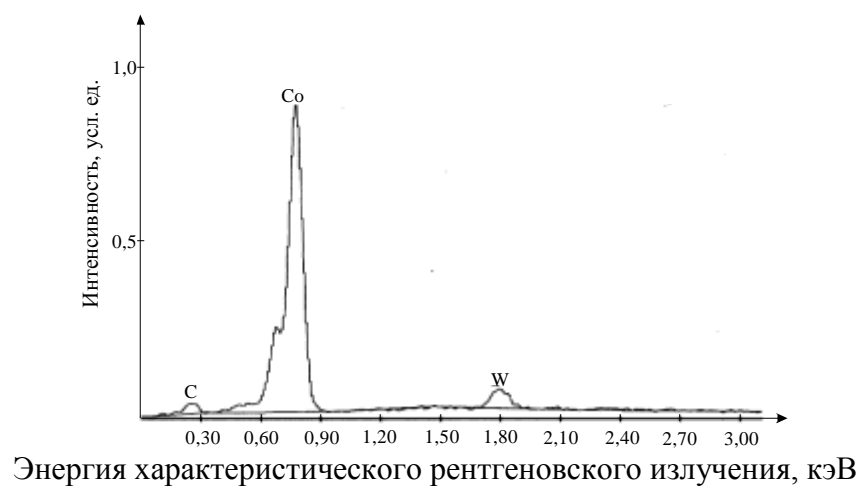
Таблица 3.1 – Содержание вольфрама в кобальтовой связке в сплаве ВК10КС

Режим обработки	Вольфрам, %
Исходный образец в спечённом виде (без термической обработки)	10,89
Закалка в индустриальном масле И-20 А	13,60
Закалка в 4 % полимере Термовит М	20,18

К сожалению, количественное соотношение углерода с помощью растровой электронной микроскопии с точной достоверностью определить невозможно из-за большой погрешности измерения данного элемента. Вместе с тем, на рисунке 3.7 можно наблюдать на примере разных закалочных сред увеличение степени легирования углеродом кобальтовой фазы, причём, закалка твёрдого сплава в водополимерном Термовите М, в силу более ускоренного охлаждения, чем в масле, приводит к увеличению содержания углерода в связующей фазе.

Дополнительное легирование кобальтовой связующей вольфрамом и углеродом подтверждается показателями микротвёрдости, которая увеличивается на 15 % по сравнению с исходным спечённым состоянием ($H_{\mu} = 7300$ МПа).

Изучение поверхности изломов образцов из сплава ВК10КС до и после термической обработки проводились на растровом электронном микроскопе *EVO 50* фирмы *Garl Zeiss*. Фрактографическими исследованиями в поверхности излома сплава выявлено после закалки большее количество частиц монокарбида вольфрама с меньшими размерами (2...4 мкм) по сравнению с исходным состоянием (5...8 мкм) (рисунок 3.8).



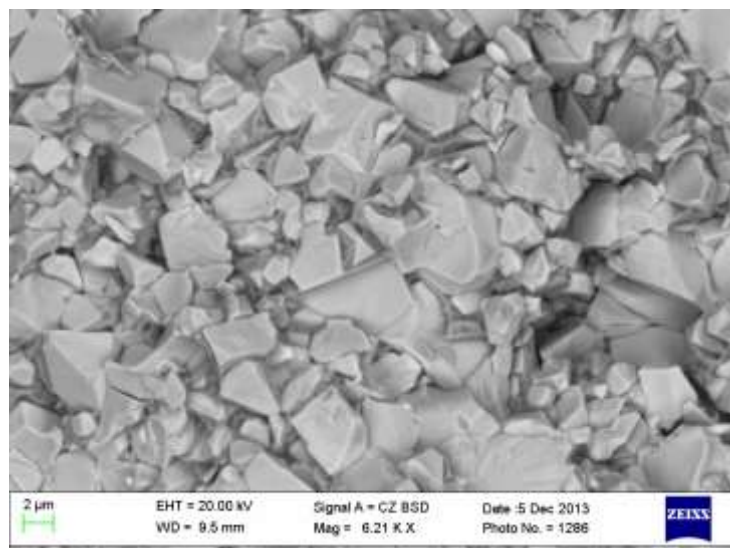
а – исходный образец; б – после закалки в масле И-20А; в – после закалки в полимере Термовит М

Рисунок 3.7 – Элементный состав кобальтовой связующей сплава ВК10КС

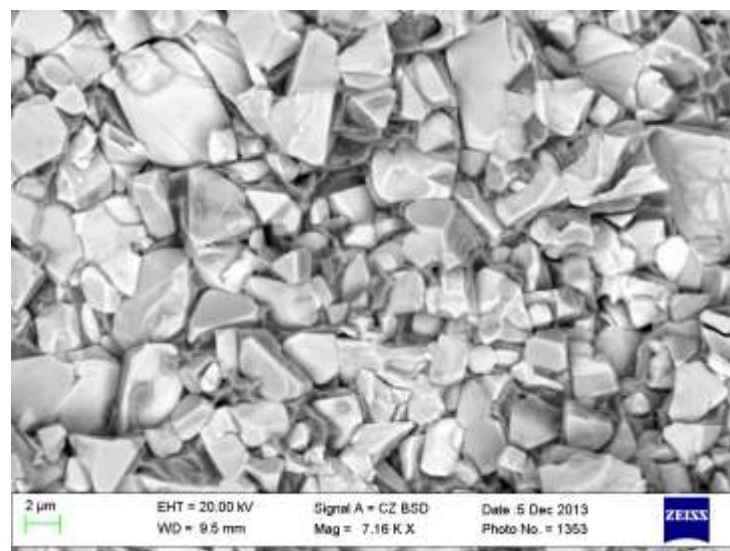
Таким образом, структура твёрдого сплава ВК10КС после закалки в водополимерных средах способствует сохранению более высокой концентрации вольфрама и углерода в связующей фазе. По мнению [13, 14, 49, 75, 76] изменяется и напряжённое состояние обеих фаз (кобальтовой связующей и карбидной фазы WC). При медленном охлаждении после нагрева возрастают термические напряжения в кобальтовой фазе, а в случае быстрого охлаждения, как при закалке твёрдого сплава в полимерах, наоборот, уменьшается за счёт образования более легированного вольфрамом твёрдого раствора и уменьшения в связи с этим разницы в коэффициентах термического расширения WC и Co -фазы. Кроме того, дополнительное легирование β - Co связующей (ГЦК решётка) вольфрамом приводит к её стабилизации и увеличению срока эксплуатации твёрдого сплава.

Помимо объёмной закалки, можно применять закалку твёрдого сплава с индукционного нагрева [211], преимущества которой были изучены в производственных условиях при закалке сплава ВК10КС на примере 10 %-ного водополимерного раствора ПК-М:

- 1) при спрейерном охлаждении требуется меньшее количество закалочного водного раствора полимера, чем при объёмной закалке в закалочном баке, что удешевляет себестоимость выпускаемой продукции в 1,5 раза;
- 2) использование индукционной закалки со спрейерным охлаждением изделия является более производительным, в целом сокращается технологический цикл;
- 3) водный раствор ПК-М более длительный срок эксплуатируется при спрейерном охлаждении, чем при закалке в закалочном баке;
- 4) при спрейерном охлаждении не требуется принудительной циркуляции (барботажа) охлаждающей среды для устранения эффекта «паровой рубашки», как в закалочном баке при объёмной закалке.



а



б

а – исходный образец; б – после закалки в полимере Термовит М

Рисунок 3.8 – Поверхность изломов твёрдого сплава ВК10КС

Задачей индукционной закалки твёрдого сплава является повышение его эксплуатационной стойкости за счёт дополнительного растворения вольфрама и углерода в β -Со связующей с целью её стабилизации. Данное растворение фиксируется закалкой при нагреве изделия с помощью токов высокой частоты (ТВЧ) и его охлаждении водополимерной закалочной средой ПК-М с концентрацией 10 % с помощью спрейерного (душевого) устройства.

Для проведения закалки с индукционного нагрева, используя спрейерное охлаждение, готовился 10 % водный раствор полимера ПК-М, как для объёмной закалки.

Сплав ВК10КС, нагретый под закалку до температуры 1150 °С с помощью ТВЧ, в дальнейшем закаливается в 10 % растворе ПК-М, используя спрейерное охлаждение при температуре окружающей среды. Рабочий диапазон температуры закалывающей среды – (+18 ÷ +40 °С).

При исследовании микроструктуры сплава ВК10КС после закалки с индукционного нагрева при использовании спрейерного охлаждения выявлены те же изменения в структуре, что и после объёмной закалки. Закалка твёрдого сплава с помощью спрейерного устройства в водополимерной закалочной среде ПК-М способствует улучшению структуры твёрдого сплава: уменьшается величина зёрен монокарбида вольфрама (WC) из-за частичного растворения и сглаживаются их границы, как и при объёмной закалке. Кроме того, закалка твёрдого сплава с использованием спрейерного охлаждения в водополимерном растворе ПК-М удешевляет себестоимость термообработки, улучшается экология в цехе по сравнению с объёмной закалкой в масле.

Испытания для определения предела прочности твёрдого сплава ВК10КС до и после термической обработки при поперечном изгибе проводились в соответствии с ГОСТ 20019-74 на электромеханической универсальной системе *Instron 3369*, а испытания по измерению твёрдости – на твердомере *Wolpert Group* марки *Model 600 MRD*. Образцы до и после термической обработки были подвергнуты механическим испытаниям, результаты которых представлены в таблице 3.2.

Установлено, что предел прочности при изгибе у твёрдого сплава ВК10КС после закалки в водополимерном растворе Термовит М увеличился на 10 % по сравнению со спечённым состоянием при неизменных значениях твёрдости. Для крупнозернистых сплавов, к которым относится сплав ВК10КС, показано, что при быстром охлаждении $\sigma_{изг}$ возрастает, а ударная вязкость остаётся в тех же пределах, что и для медленного охлаждения [2]. Это, вероятно, объ-

ясняется тем, что для крупнозернистых сплавов, обладающих относительно крупными включениями карбидов и кобальтовой фазы, фиксация относительно высокого содержания вольфрама в Со-фазе при закалке способствует повышению её твёрдости, прочности и может быть полезной для сплава в целом.

Износостойкость карбидовольфрамовых твёрдых сплавов определяется их микроструктурой. Испытания на износостойкость показали, что площадь трека износа у исходного образца составляет 12921 мкм², а после закалки в 8 % Бреокс Термо А, 10 % ПК-М и 4 % Термовит М – 10974; 8884 и 8494 мкм² соответственно (рисунок 3.9).

Таблица 3.2 – Свойства сплава ВК10КС

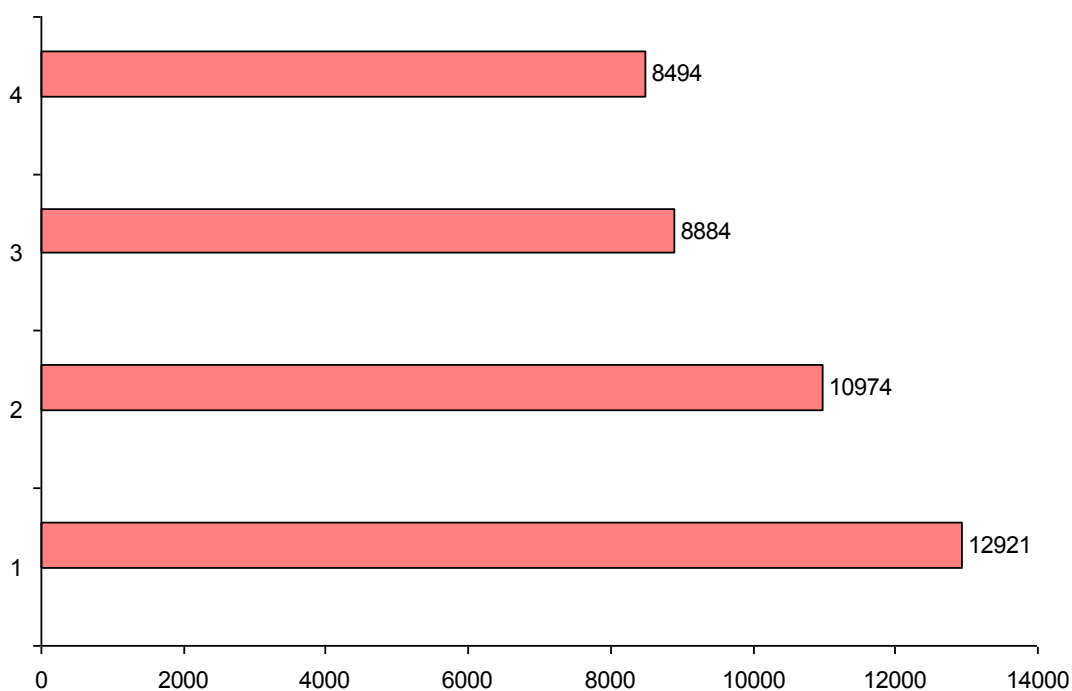
Режим обработки	Твёрдость, HRA	$\sigma_{изг.}$, Н/мм ²	Глубина трека износа, мкм	Площадь трека износа, мкм ²
Спечённое состояние	87,0	2730	58,0	12921
Закалка в 4 % водополимерном растворе Термовит М	87,3	2980	47,4	8494

Профили треков износа образцов из сплава ВК10КС, закалённых в различных водополимерных средах, представлены на рисунке 3.10. Глубина трека износа исходного образца ВК10КС составляет 58 мкм, а после закалки в 8 % Бреокс Термо А, 10 % ПК-М и 4 % Термовит М – 49,8; 48,2 и 47,4 мкм соответственно (рисунок 3.10).

Очевидно, что меньший износ закалённого твёрдого сплава связан с уменьшением зёрен монокарбида вольфрама, увеличением степени легирования кобальтовой связующей.

Таким образом, на основании анализа результатов экспериментов при опробовании закалочных сред ПК-М, Бреокс Термо А, Термовит М было установлено, что закалка твёрдого сплава ВК10КС в водополимерных средах 10 % ПК-М, 8 % Бреокс Термо А и 4 % Термовит М вызывает дополнительное растворение вольфрама и углерода в кобальте, что положительно скажется на экс-

плуатационной стойкости изделий, оснащенных этим твердым сплавом. Небольшая стоимость и доступность вышеперечисленных водных растворов полимеров (стоимость промышленных масел в зависимости от их разновидностей варьируется от 25900 до 35000 руб. за тонну, стоимость концентрата полимера Термовит М составляет 14000 руб. за тонну) позволяет успешно использовать вместо промышленного масла И-20А для закалки твердого сплава ВК10КС.

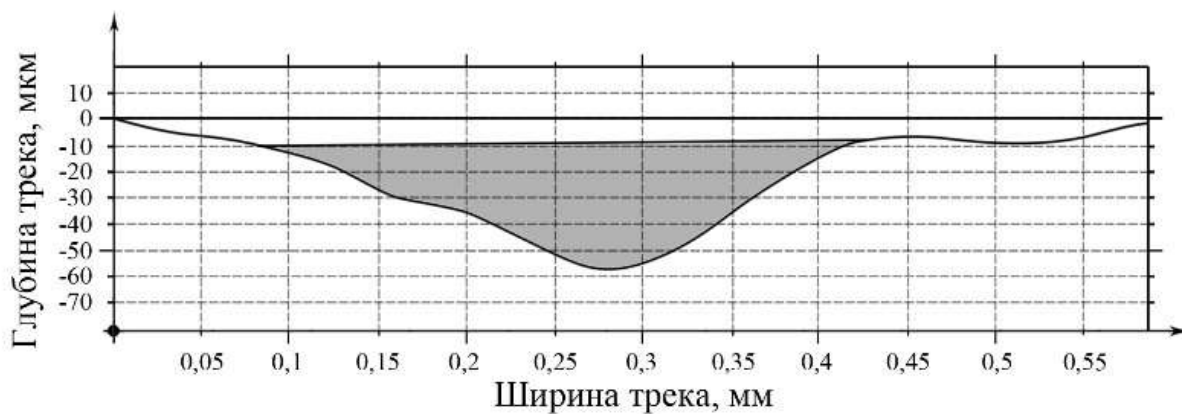


Площадь поперечного сечения канавки износа, мм^2

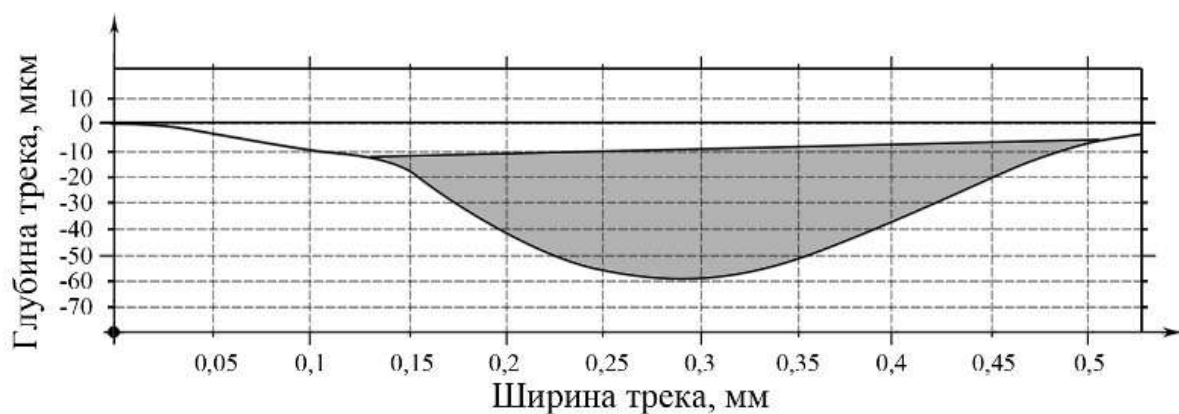
1 – исходный образец; 2 – 8 % Бреккс Термо А; 3 – 10 % ПК-М;

4 – 4 % Термовит М

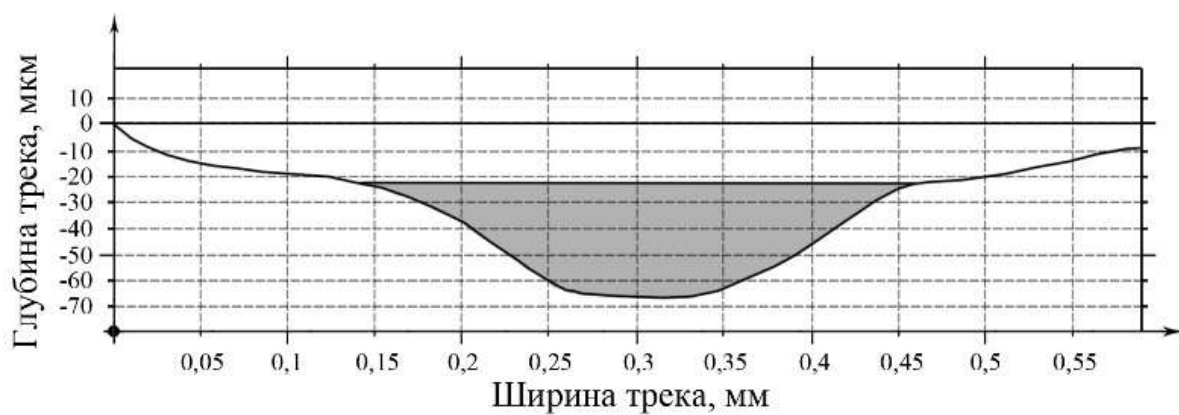
Рисунок 3.9 – Площади износа образцов сплава ВК10КС после закалки в различных водополимерных средах



а



б



в

а – 8 % Бреокс Термо А; б – 10 % ПК-М; в – 4 % Термовит М

Рисунок 3.10 – Профили и площади сечений треков износа сплава ВК10КС
после закалки в различных водополимерных средах

3.4 Выводы

1. В результате исследований установлена возможность замены индустриального масла И-20А водополимерными растворами ПК-М, Бреокс Термо А,

Термовит М для проведения закалки твердого сплава ВК10КС с печного или индукционного нагрева (Патент РФ № 2392342, Патент РФ 2356693, Патент РФ 2355513, Патент РФ 2294261).

2. Экспериментально установлено, что закаливающая способность водополимерных закалочных сред является регулируемой и может изменяться в процессе эксплуатации в широких пределах. Это зависит от ее концентрации и температуры нагрева. Установлены оптимальные концентрационные и температурные интервалы эксплуатации водополимерных растворов. Средние скорости охлаждения в 10 % растворе ПК-М при температурах $+20...+40\text{ }^{\circ}\text{C}$, в $4 \div 4,5\%$ растворе Термовит М при температурах $+20...+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 8 % растворе полимера Бреокс Термо А в интервале температур $+20...+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ близки к средней скорости охлаждения в масле.

3. Закалка карбидовольфрамового твёрдого сплава ВК10КС способствует улучшению его структуры: наблюдаются изменения в конфигурации зерен монокарбида вольфрама WC , которые заключаются в сглаженных границах зёрен, особенно в острых двугранных углах. Это может являться следствием частичного растворения зерен монокарбида вольфрама в кобальте при нагреве под закалку, за счёт чего углы притупляются и приобретают более округлую форму, при этом происходит уменьшение размеров монокарбидов вольфрама на 2 мкм.

4. Экспериментально установлено, что закалка твердого сплава ВК10КС приводит к увеличению предела прочности при изгибе на 10 %, уменьшению площади износа при трибологических испытаниях на 35 % по сравнению со спечённым состоянием.

5. Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что закалка твердого сплава ВК10КС в водополимерных растворах приводит к дополнительному растворению вольфрама и углерода в кобальтовой связующей. Это будет способствовать уменьшению в связи с этим разницы в коэффициентах термического расширения WC и Co -фазы, стабилизации β - Co связующей и повышению долговечности твёрдого сплава в целом.

4 Исследование структуры и свойств износостойких покрытий на карбидовольфрамовых твёрдых сплавах

4.1 Исследование структуры и свойств ионно-плазменного $TiN+ZrN$ износостойкого покрытия на $WC-Co$ твёрдых сплавах

Известно, что карбидовольфрамовые твёрдые сплавы типа ВК10КС применяют при ударных нагрузках средней интенсивности, при этом вопрос износостойкости этих сплавов остаётся актуальным.

Твёрдые сплавы типа ВК8 обычно используют при механической обработке труднообрабатываемых металлов и сплавов при низкой скорости резания, где влияние температуры исключено. При более высокой температуре карбидовольфрамовый инструмент изнашивается из-за адгезии между режущим и обрабатываемым материалом, поэтому при высоких скоростях резания применяют режущий инструмент на основе карбида титана. Карбид титана отличается низкой растворимостью в кобальте по сравнению с карбидом вольфрама и в меньшей степени склонен к диффузии, поэтому даже при высоких температурах затрудняется его сваривание со стальной движущейся стружкой. Вместе с тем, существует мнение, что карбид титана снижает уровень внутренней связи элементов, что обуславливает снижение прочностных свойств при сжатии, изгибе, уменьшении вязкости твёрдого сплава в целом и самой режущей кромки [2, 94]. В этой связи одним из эффективных путей решения этой задачи является создание износостойких покрытий на неперетачиваемых режущих пластинах из твёрдых сплавов группы ВК.

Повышение износостойкости режущих инструментов – основная проблема металлообрабатывающей промышленности. Как показал анализ литературных источников [124, 292], существуют данные по изучению свойств ионно-плазменных покрытий из нитрида титана TiN на поверхности карбидовольфрамовых твёрдых сплавов, а также многослойного покрытия состава $TiC + TiN$. Однако отсутствуют работы по изучению свойств ионно-плазменных $TiN+ZrN$

покрытий на сплавах ВК10КС, ВК8, поэтому в работах [293 – 297] исследовано влияние циркония на свойства ионно-плазменных $TiN+ZrN$ покрытий на твёрдых сплавах.

В рамках настоящей работы ионно-плазменное покрытие состава $TiN+ZrN$ наносили в вакуумной камере установки «Квант-6» с давлением $6,0 \cdot 10^{-3}$ Па, применяя отдельные катоды из титана и циркония при соотношении этих элементов 50 % Ti + 50 % Zr при использовании азота в качестве реакционного газа. Ионное осаждение осуществлялось при энергии ионных потоков 100 эВ, отрицательном напряжении 160 В и токе фокусирующей катушки $0,3 \div 0,4$ А. Два катода из титанового сплава расположены в камере установки друг против друга, а катод из циркониевого сплава – между ними (рисунок 2.5).

Для исследования использованы твёрдосплавные пластины из сплава ВК8, выпускаемые по ГОСТ 3882-74, и из сплава ВК10КС, выпускаемые по ТУ 48-19-367-83, производства ОАО «Кировоградский завод твёрдых сплавов» (Россия), на которые были нанесены ионно-плазменные $TiN+ZrN$ покрытия из отдельных катодов титана и циркония.

При использовании отдельных электродов для нанесения ионно-плазменных покрытий по результатам фазового рентгенофазового анализа (рисунок 4.1) выявлены две фазы TiN и ZrN с ГЦК решётками, соответствующие нитриду титана и нитриду циркония. Наличие двух фаз по мнению В.П. Табакова [94] свидетельствует о микрослоистости структуры покрытия.

Исследование особенностей структуры карбидовольфрамовых твёрдых сплавов после нанесения на них ионно-плазменных покрытий осуществлялось с помощью оптического микроскопа *OLIMPUS – GX 50* и растрового электронного микроскопа «*Philips XL-30*». Металлографические исследования поперечных шлифов (рисунок 4.2) показали, что нанесенные $TiN+ZrN$ ионно-плазменные покрытия толщиной 15 мкм на твёрдосплавные пластины ВК10КС и ВК8 не приводят к образованию микротрещин как в самом покрытии, так и на его границе с основой сплава. Наличие двух фаз TiN и ZrN свидетельствует о микро-

слоистости структуры покрытия (рисунок 4.2), что по мнению В.П. Табакова [94] позитивно отразится на эксплуатационной стойкости изделий.

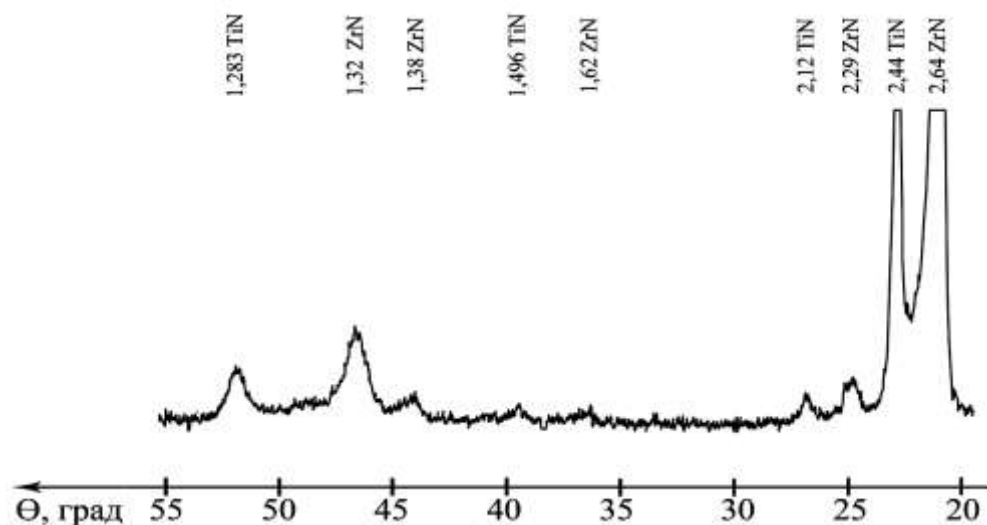


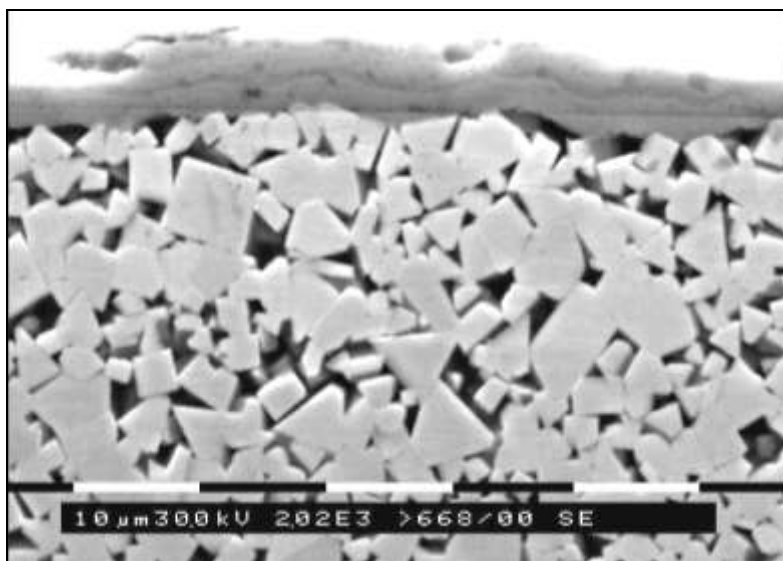
Рисунок 4.1 – Фрагмент дифрактограммы сплава ВК10КС с ионно-плазменным покрытием состава $TiN + ZrN$

Распределение элементов в сплаве с покрытием $TiN+ZrN$ представлено на рисунке 4.3. Несмотря на микрослоистость структуры покрытия, можно наблюдать равномерное распределение элементов в покрытии без образования микропор между слоями.

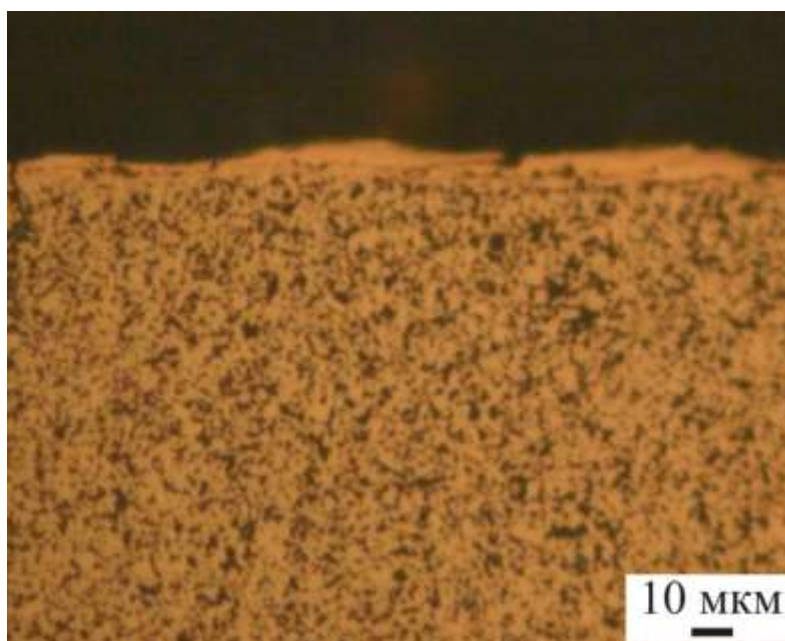
Для определения поверхностной твёрдости сплава ВК10КС с ионно-плазменным покрытием применялся метод наноиндентирования (кинетической твердости), который заключается в непрерывном вдавливании индентора с алмазным наконечником с изменяющейся, действующей на него, нагрузкой P в упрочнённый поверхностный слой на глубину h с непосредственной записью зависимости $P(h)$ (рисунок 4.4) [298 – 306]. Наноиндентирование производилось на приборе «*Nano Hardness Tester*».

В результате наноиндентирования твёрдого сплава с ионно-плазменным $TiN+ZrN$ покрытием установлено, что данное покрытие является сверхтвёрдым с нанотвёрдостью $38000 \div 38500$ МПа. Известно [94], что присутствие циркония в составе ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия на стали марки Р6М5 в

количестве 50 % приводит к повышению микротвёрдости в 1,57 раза по сравнению с покрытием TiN без циркония.



а



б

а – ВК10КС; б – ВК8

Рисунок 4.2 – Микроструктуры твёрдых сплавов с ионно-плазменным $TiN+ZrN$ покрытием



а



б

а – титан; б – цирконий

Рисунок 4.3 – Микроструктура сплава ВК10КС с ионно-плазменным $TiN+ZrN$ покрытием в характеристических рентгеновских излучениях, $\times 1000$

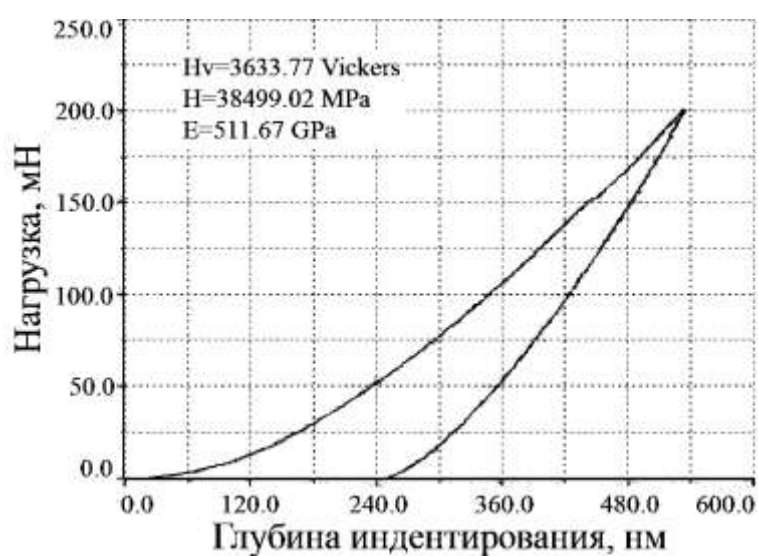


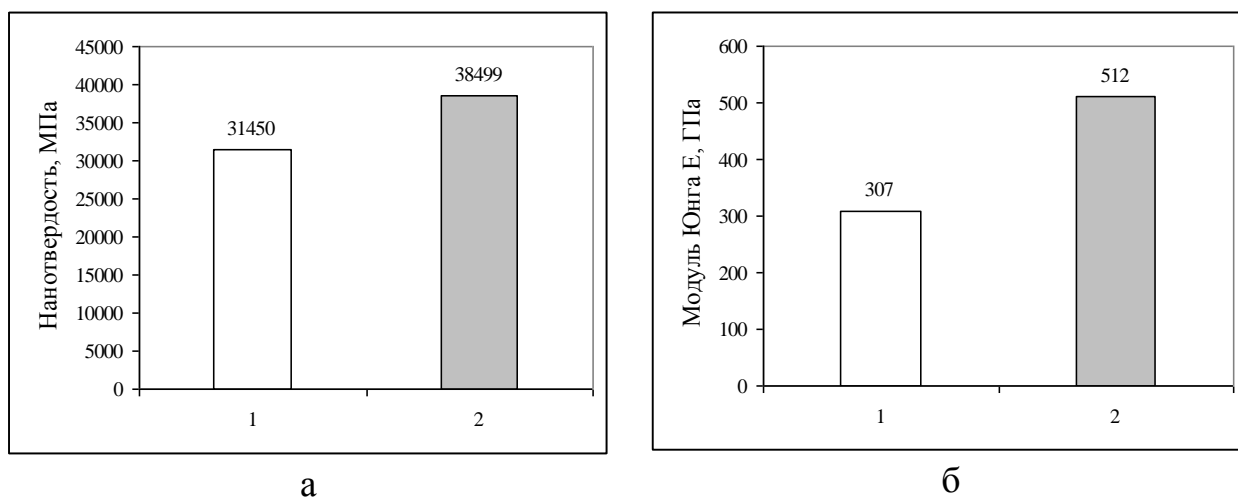
Рисунок 4.4 – Кривые нагрузки – разгрузки наноиндентирования ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия на сплаве ВК10КС

В таблице 4.1 представлены результаты физико-механических свойств износостойкого ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия на твёрдом сплаве ВК10КС в сравнении с аналогичным покрытием состава TiN на твёрдом сплаве ВК10 (данные по TiN покрытию взяты из [94]).

Таблица 4.1 – Физико-механические свойства износостойких покрытий

Свойства	Покрытия	
	TiN	$TiN+ZrN$
Нанотвёрдость, МПа	31450	38499
Модуль Юнга, ГПа	307,00	511,67

Как видно из таблицы 4.1, введение в состав покрытия TiN легирующего элемента – циркония приводит к существенному изменению его физико-механических свойств: нанотвёрдость увеличивается на $22 \div 23 \%$ (рисунок 4.5), модуль Юнга E – на $66 \div 67 \%$. Увеличение значений модуля Юнга свидетельствует о повышении энергии связей между атомами и, следовательно, прочности материала покрытия.

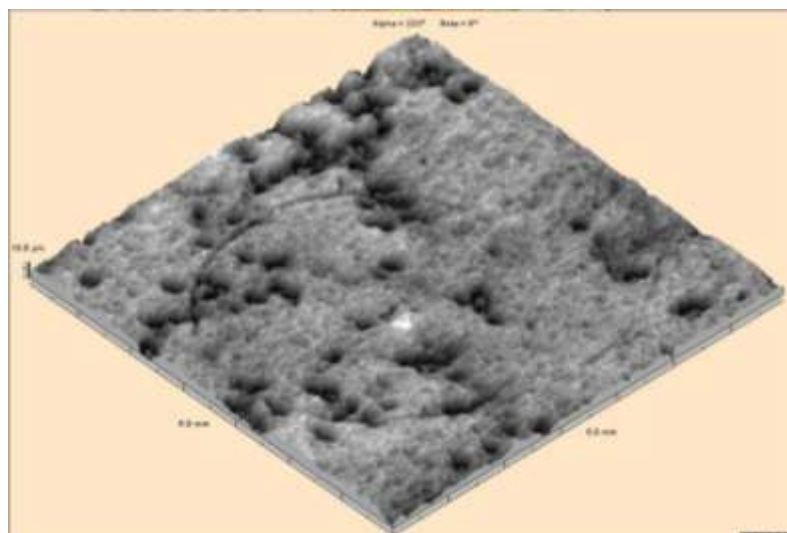


1 – TiN ; 2 – $TiN+ZrN$; а – нанотвёрдость; б – модуль Юнга E

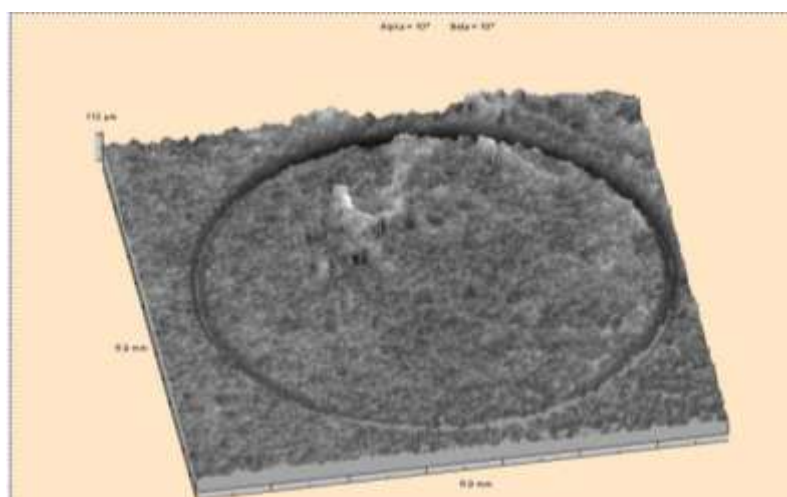
Рисунок 4.5 – Влияние состава покрытий на свойства

Трибологические испытания образцов с ионно-плазменными $TiN+ZrN$ покрытиями проводились с помощью высокотемпературного трибометра «РС-

Operated High Temperature Tribometer» при комнатной температуре. Износ образцов с покрытием определялся путем измерения глубины и площади трека после испытаний, образованного в результате действия неподвижного алмазного индентора на вращающийся образец при нагрузке 3 Н, числе оборотов 12000, линейной скорости движения 2,5 см/с. Для сравнения аналогичные испытания проводились на исходных образцах при таких же параметрах, но количество оборотов было 4000 (меньше в 3 раза) (рисунок 4.6 а, б).



а



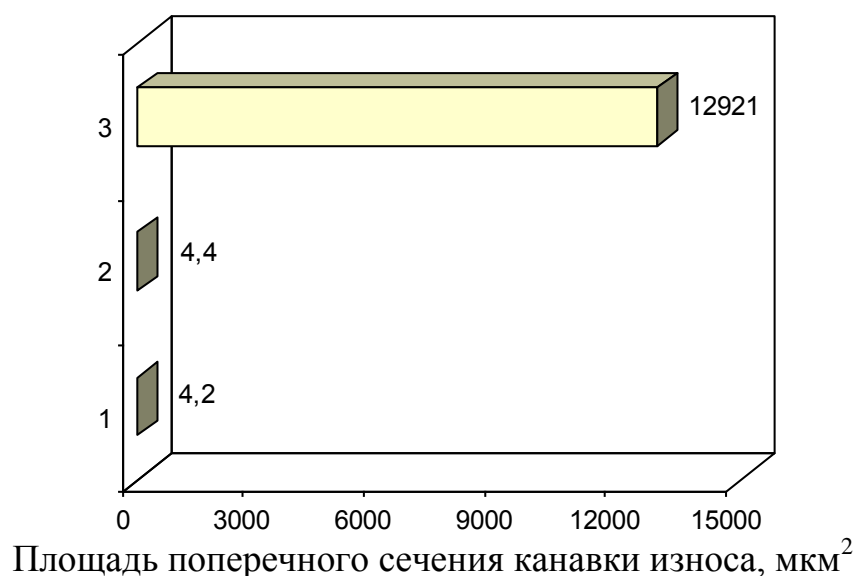
б

а – сплав ВК10КС с ионно-плазменными $TiN+ZrN$ покрытием; б – исходный сплав

Рисунок 4.6 – Внешний вид треков при трибологических испытаниях

Измерение глубины и площади трека износа после испытаний, а также коэффициента трения после приработки произведено на измерительной установке «*High Temperature Tribometer*» с помощью высокоточной измерительной установки «*Micro Measure 3D station*» с программным обеспечением. Анализ полученных профилей осуществлен с использованием компьютерной программы *Mountains Map Universal*, версия 2.0.13.

Трибологические испытания образцов с ионно-плазменным покрытием показали, что площадь сечения трека изношенных образцов с покрытием на сплаве ВК10КС составляет $4,2 \text{ мкм}^2$, на сплаве ВК8 – $4,4 \text{ мкм}^2$, на сплаве без покрытия – 12921 мкм^2 (рисунок 4.7).

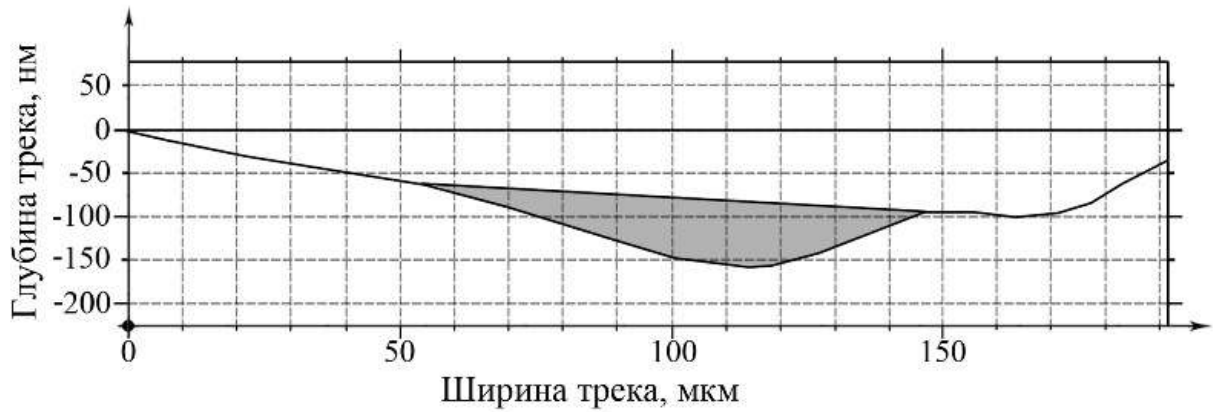


1 – сплав ВК10КС с ионно-плазменными $\text{TiN}+\text{ZrN}$ покрытием; 2 – сплав ВК8 с ионно-плазменными $\text{TiN}+\text{ZrN}$ покрытием; 3 – исходный образец

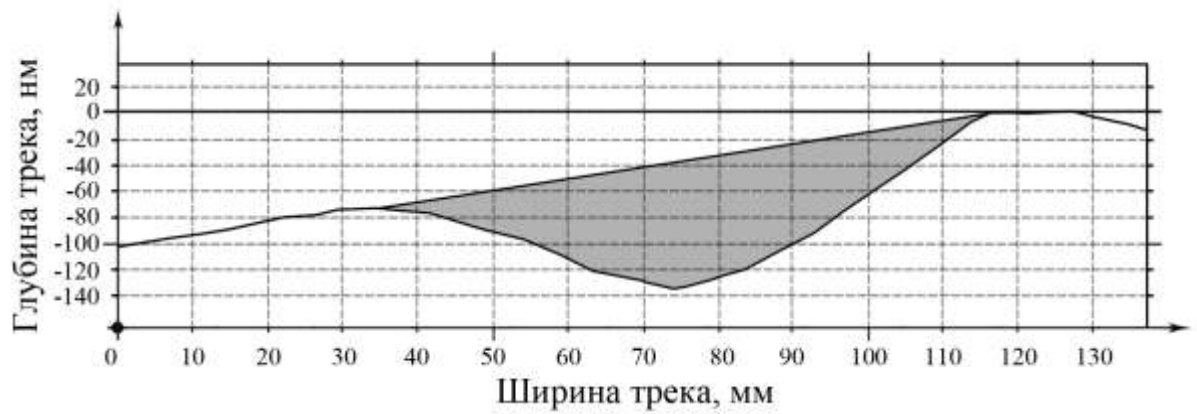
Рисунок 4.7 – Площади износа образцов

Глубина трека износа у сплава ВК10КС составляет $76,6 \text{ нм}$, у сплава ВК8 – 97 нм , а у исходного образца – 58 мкм (рисунок 4.8). Коэффициенты трения (μ) сплава ВК10КС и ВК8 с ионно-плазменными $\text{TiN}+\text{ZrN}$ покрытиями после приработки устанавливаются на значениях $0,067$ и $0,070$ соответственно (рисунок 4.9) по сравнению с коэффициентом трения исходного образца, равном $0,41$. Высокая износостойкость ионно-плазменного $\text{TiN}+\text{ZrN}$ покрытия на твёр-

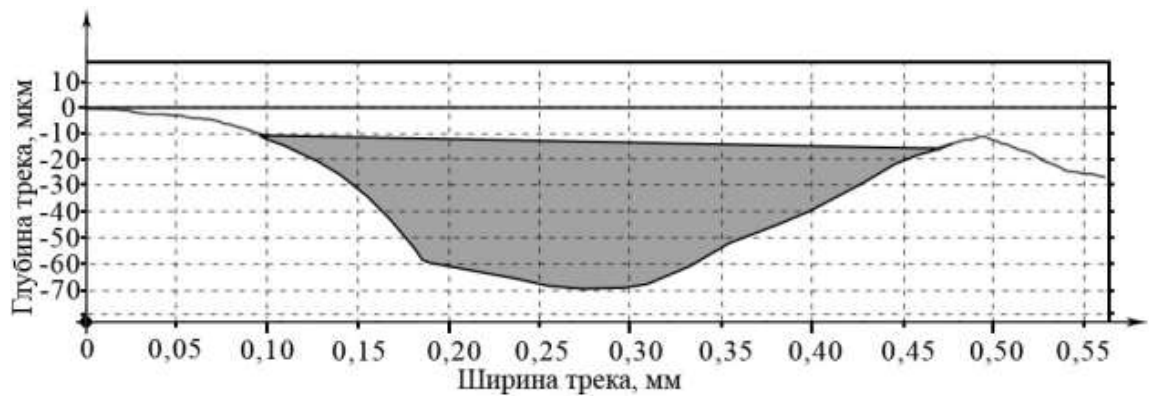
дом сплаве ВК10КС хорошо согласуется с атомно-энергетической концепцией В.Ф. Моисеева.



а



б



в

а – ВК10КС с ионно-плазменными $TiN+ZrN$ покрытием;

б – ВК8 с ионно-плазменными $TiN+ZrN$ покрытием; в – исходный образец

Рисунок 4.8 – Профили и площади сечений треков износа образцов

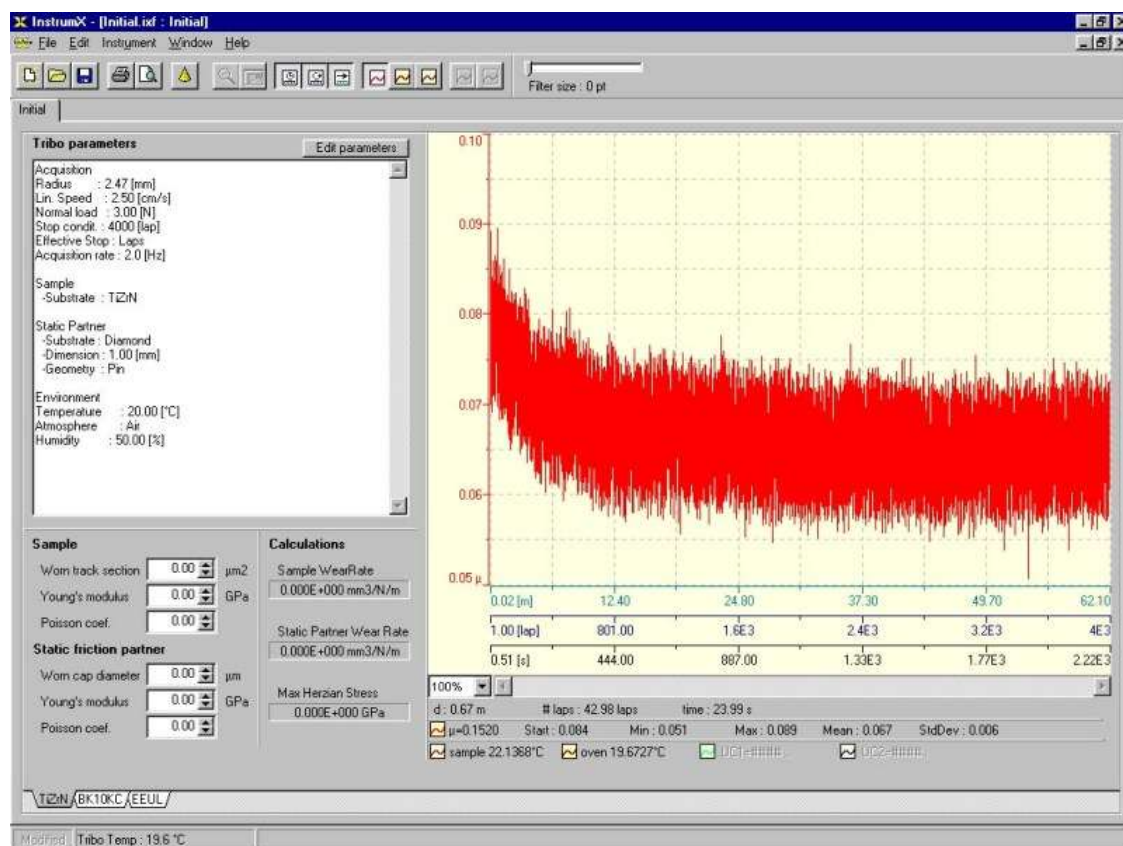


Рисунок 4.9 – Интерфейс программы для определения коэффициента трения (μ) ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия

Ионно-плазменное напыление является финишной операцией, и ни в каких действиях по доводке покрытие не нуждается. После напыления деталь можно сразу эксплуатировать, поэтому очень важным показателем качества обработанной поверхности является шероховатость.

Известно, что инструмент с большей шероховатостью эксплуатируется небольшой срок, поэтому при конструировании детали задаётся допустимая микрогеометрия её поверхности, обеспечивающая длительную её работоспособность [307]. Допустимая чистота обработки поверхности твёрдого сплава BK10КС, согласно ТУ 48-19-367-92, $R_a = 2,5$ мкм, однако, основные работы за рубежом и у нас в стране направлены на решение вопроса повышения срока службы твёрдых сплавов с позиции износостойкости, не изучая шероховатость поверхности.

В этой связи, в настоящей работе изучалась микрогеометрия поверхности твёрдого сплава после нанесения ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия мето-

дом профилометрии на установке «*Micro Measure 3D station*». Она является высокоточной измерительной установкой для получения 3D-микрофотографий высокого разрешения и используется для измерения геометрических линейных величин, из которых формируются профили и топологии поверхности исследуемого образца. Основной особенностью установки является специально разработанный фирмой «*STIL*» (Франция) бесконтактный метод измерения оптическими датчиками.

Измерения осуществлялись на 10 образцах. Обработка и анализ полученных профилей производили с использованием компьютерной программы *Mountains Map Universal*, версия 2.0.13.

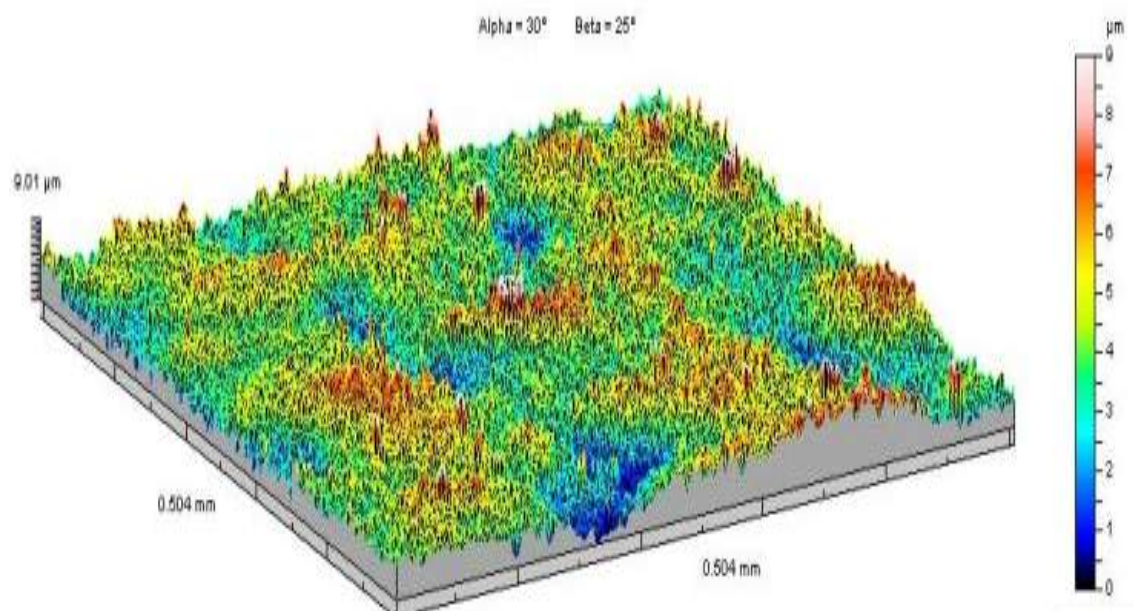
Профилометрические исследования показали, что ионно-плазменное покрытие улучшает качество поверхности образцов [218]. Шероховатость поверхности исходного образца составляет $R_a = 1,32$ мкм. После нанесения ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия на твёрдый сплав ВК10КС и ВК8 шероховатость поверхности образца составляет $0,97 \div 0,90$ мкм (рисунок 4.10).

Покрытие только тогда будет полностью выполнять свои функции, когда будет существовать высокая прочность сцепления его с основным материалом.

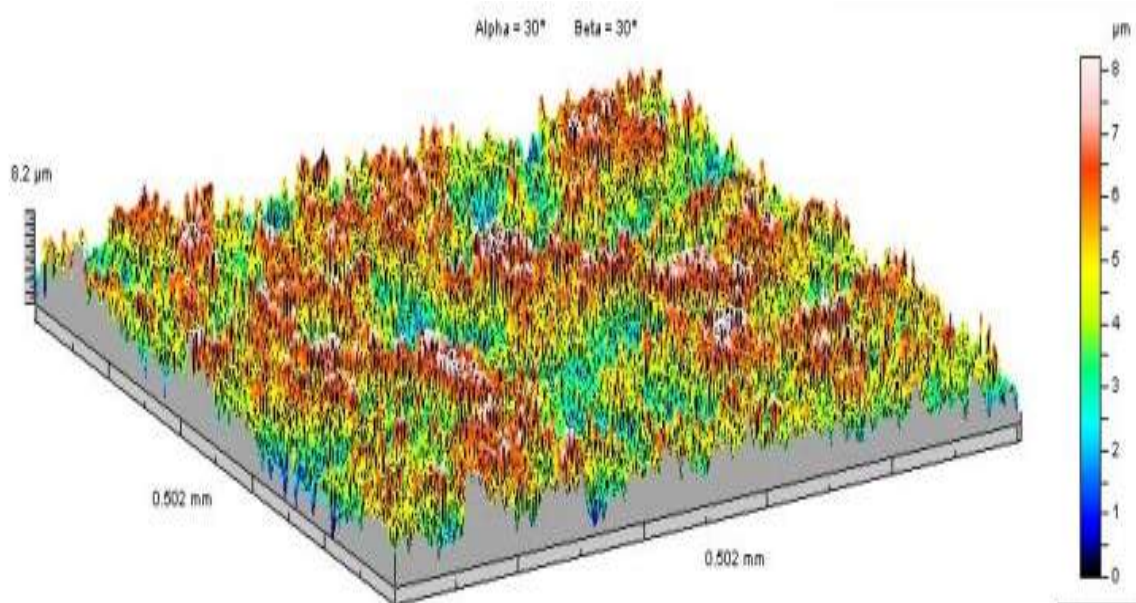
Одной из основных характеристик, получаемых тонких твёрдых покрытий, является адгезия – возникновение связи между поверхностными слоями двух разнородных тел или фаз, приведённых в соприкосновение. Адгезия характеризует прочность контакта образовавшегося соединения покрытия с основным материалом. Предполагается, что она во многом зависит от энергии падающей на основу частицы: чем выше энергия, тем лучше адгезия. При ионно-плазменном распылении за счёт полученного от иона импульса выбитые атомы пересекают разрядный промежуток и осаждаются на основу, причём энергия, с которой они подходят к основе, существенно больше, чем, например, при методе термического вакуумного напыления [215], поэтому можно предположить, что адгезия ионно-плазменных покрытий с основным материалом из твёрдого сплава будет удовлетворительной.

Изменение состава покрытия TiN путём добавления в него циркония

влияет на прочность его сцепления с основным материалом. Адгезионные характеристики ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия на карбидовольфрамовых твёрдых сплавах ВК10КС и ВК8 производились с помощью измерительного комплекса фирмы CSEM Instruments, в состав которого входит установка *Micro Scratch Tester (MST)*.



а



б

а – с покрытием $TiN+ZrN$; б – исходный образец;

Рисунок 4.10 – Микрогеометрия сплава ВК10КС

В измерительной установке *MST* для определения адгезионных свойств

покрытий реализуется методика «царапания». На поверхности исследуемой системы («покрытие – основа») алмазным индентором с постоянной скоростью наносится царапина. Причем, во время процесса на индентор действует линейно-возрастающая сила нагружения. Характеристикой адгезионной прочности выступает сила нагружения в момент начала отслаивания покрытия, которая называется критическая сила нагрузки. Критические нагрузки определяются очень точно при помощи акустического датчика, датчика глубины проникновения индентора и изображений встроенного оптического микроскопа. Для анализа тонких твёрдых покрытий простого повышения скорости нарастания силы недостаточно, поэтому одним из удобных решений может быть применение качающегося модуля, позволяющего многократно удлинить протяжённость трека прибора и использовать высокий коэффициент нарастания нормальной силы. Одно из преимуществ горизонтального осциллирования образца в том, что эффективная длина царапины намного больше, нежели при выполнении обычной царапины. В случае прогрессирующей нагрузки это приводит к тому, что происходит более плавное нарастание нагрузки между минимальным и максимальным значениями.

В рамках настоящей работы испытания на адгезионную прочность $TiN+ZrN$ ионно-плазменного покрытия на примере сплава ВК10КС проводились на измерительной установке *Micro Scratch Tester* с использованием качающегося модуля при соблюдении следующих режимов: скорость движения алмазного индентора – 7,97 мм/мин при постоянно растущей нагрузке, начиная с первоначальных значений 0,1 Н до окончательных – в размере 150,0 Н; уровень сигнала с датчика акустической эмиссии – 9; длина царапины – 8 мм.

На рисунке 4.11 представлены результаты скретч-теста ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия, нанесённого на твёрдый сплав ВК10КС. Критическая точка, на которой легко можно проследить разрушение, определяется по одновременному скачку сигналов акустической эмиссии и силы трения. Начало отслоения покрытия при использовании качающегося модуля даёт поло-

жение критических точек для этого покрытия с достаточно высокой воспроизводимостью результатов.

Рисунок 4.12 показывает оптический микроснимок царапины на ионно-плазменном $TiN+ZrN$ покрытии, согласно которому ясно видна точка, в которой начинается разрушение покрытия.

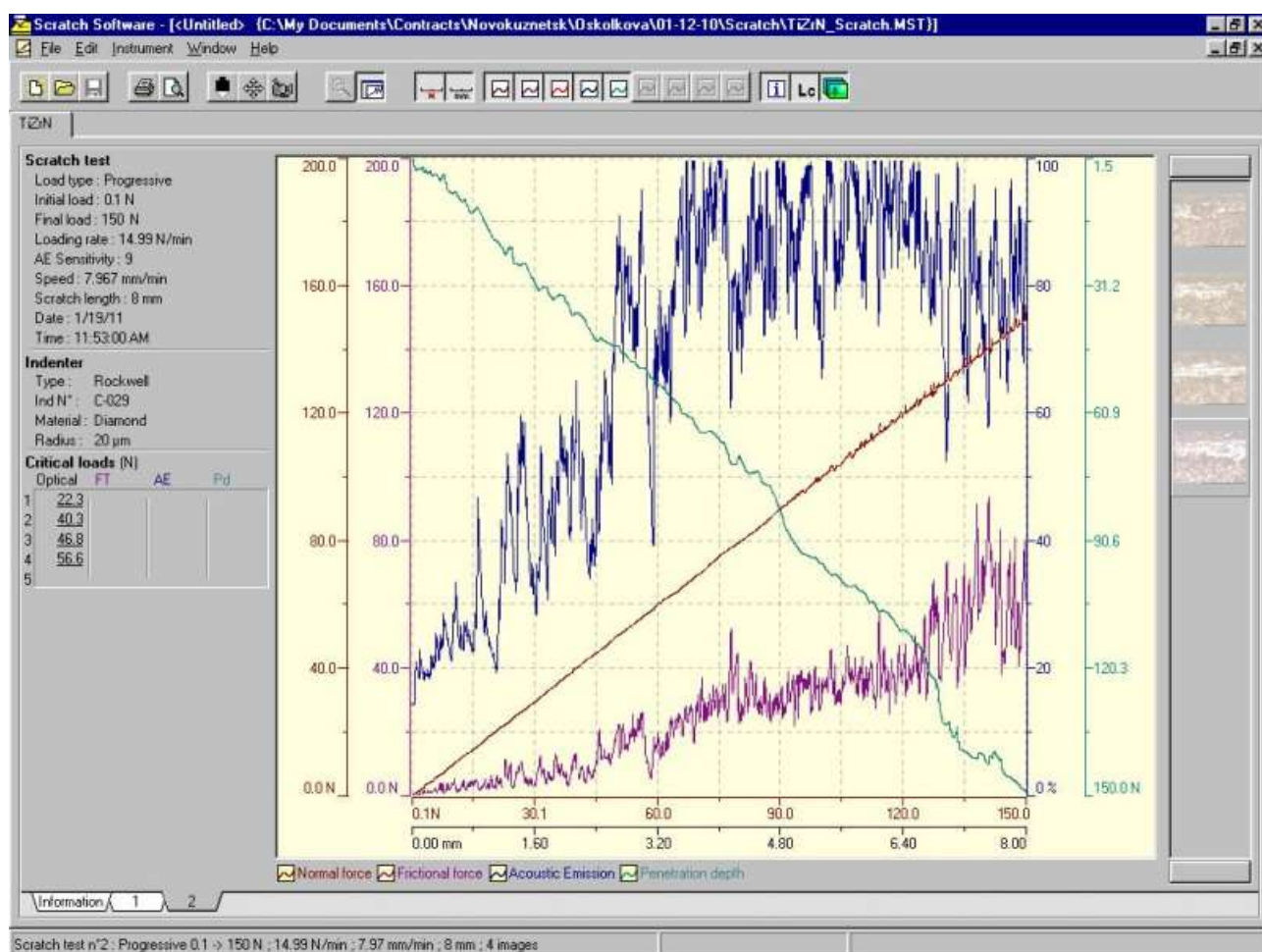


Рисунок 4.11 – Интерфейс программы Scratch Software для определения адгезионной прочности ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия с основой ВК10КС

По данным теста при нормальной силе нагружения 22,3 Н (рисунок 4.12, а) начинает образовываться царапина на покрытии.

При дальнейшем увеличении нагрузки до 46,8 Н наблюдается увеличение ширины царапины (рисунок 4.12, б, в). При значении 56,6 Н (рисунок 4.12, г) выявлен одновременный внезапный скачок сигналов акустической эмиссии и



а



б



в



г

а – 22,3 Н; б – 40,3 Н; в – 46,8 Н; г – 56,6 Н

Рисунок 4.12 – Царапина с нарастающей нагрузкой на ионно-плазменном $TiN+ZrN$ покрытии

силы трения. Данное значение является критическим, поскольку соответствуют моменту начала частичного отслоения покрытия.

В целом, адгезию ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия с твёрдосплавной основой можно считать достаточно высокой. Это можно объяснить, исходя из следующих позиций. Известно, что повышение твёрдости материала ведёт к снижению его пластичности. Отсюда следовало ожидать, что увеличение твёрдости $TiN+ZrN$ покрытий при повышении содержания легирующего компонента (циркония) должно способствовать повышению площади отслоения покрытий при индентировании и, следовательно, приводить к увеличению отслоения покрытия в целом. В действительности высокая адгезия ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия с твёрдосплавной основой (снижение отслоения) объясняется наличием в покрытиях, полученных из отдельных электродов, микрослоистости. Граница между микрослоями покрытия тормозит рост трещины, образовавшейся при внедрении в него индентора, что способствует снижению отслоения покрытия и, следовательно, повышает его трещиностойкость. Кроме того, образование и рост трещин сдерживается высоким уровнем сжимающих остаточных макронапряжений, характерных для двухэлементных покрытий [94].

4.2 Исследование структуры и свойств твёрдого сплава ВК10КС после электроэрозионного упрочнения легированием

В настоящей работе способом ЭЭУЛ получена «слоистая» твёрдосплавная пластина, состоящая из твёрдых сплавов разного состава – прочного, но недостаточно износостойкого для основного материала пластины, и износостойкого, но не менее прочного, для поверхностного слоя [219, 220].

Поверхностная обработка твёрдого сплава ВК10КС способом ЭЭУЛ осуществлялась с помощью переносной установки $UR - 121$ производства «Инструментальный завод» ОАО «Концерн Подольск». Данная установка может работать в двух технологических режимах: 1) *Turbo* – время обработки $0,5 \div 1$

мин/см²; 2) *Norma* – время обработки $1 \div 2$ мин./1 см², причём, режим *Norma 1* рекомендуется применять для обработки поверхности шириной $1 \div 2$ мм, а режим *Norma 3* – на всю ширину обрабатываемой поверхности.

При работе установки в технологическом режиме *Turbo* частота вибраций электрода устанавливается автоматически магнитной системой в пределах от 130 до 500 Гц, в режиме *Norma* частота вибраций электрода равна 100 Гц.

В качестве электрода применялся твёрдый сплав ВК6-ОМ, химический состав и физико-механические свойства которого соответствуют ГОСТ 3882-74.

Во время ЭЭУЛ при искровом разряде происходит эрозия электрода и перенос легирующих элементов на деталь-пластину из твёрдого сплава и последующее диффузионное рассасывание этих элементов в слое.

Предлагаемый способ получения покрытия на твёрдом сплаве реализован следующим образом: поверхность пластины твёрдого сплава перед процессом ЭЭУЛ обрабатывалась спиртом до полного удаления следов масла и жира. Перед ЭЭУЛ на обезжиренную поверхность твёрдого сплава наносился слой, состоящий из графита, для устранения образования поверхностного обезуглероживания и, как следствие этого, образование недопустимой по ГОСТ 9391-85 охрупчивающей η_1 -фазы – двойного карбида вольфрама и кобальта Co_3W_3C . После этого с помощью переносной установки *UR-121* была произведена обработка поверхности твёрдого сплава ВК10КС электродом из ВК6-ОМ.

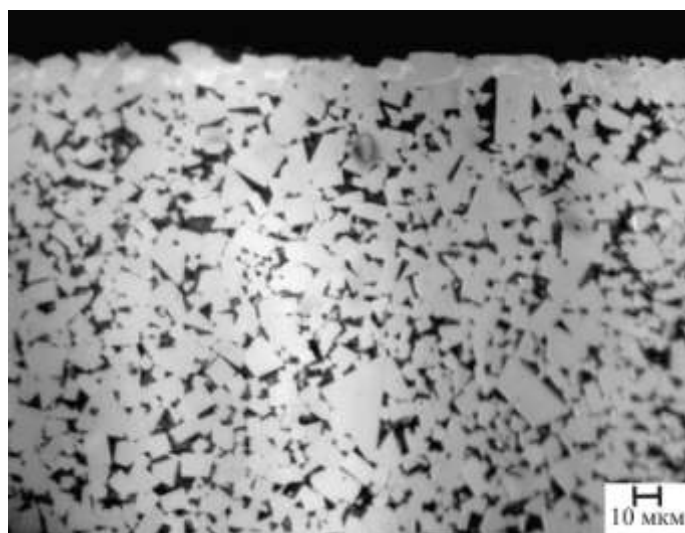
Обработку поверхности твёрдого сплава ВК10КС была произведена с применением двух технологических режимов установки:

- 1) режим 1 из расчёта 1,0 мин. /1 см² обрабатываемой поверхности по режиму *Turbo*.
- 2) режим 2 из расчёта 0,55 мин. /1 см² по режиму *Norma 3* + 1,0 мин. /1 см² по режиму *Turbo*.

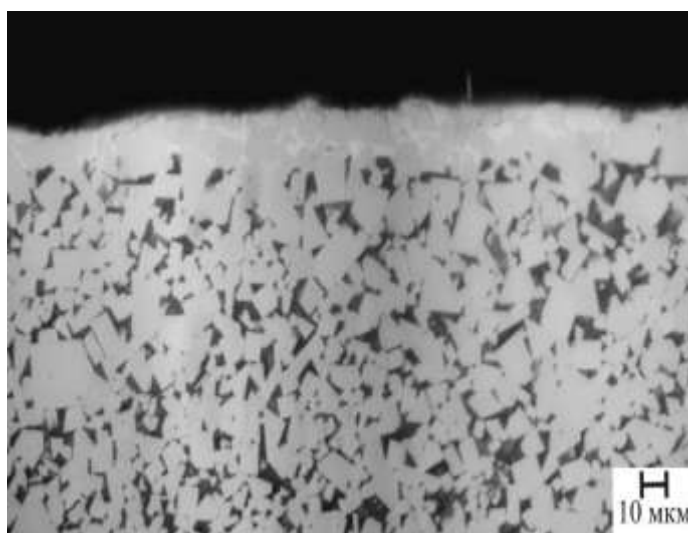
При выполнении второго режима между слоями рекомендуется наносить графитовый слой для устранения обезуглероживания, поскольку без использования графита рентгенографическим анализом фиксируется недопустимая η_1 -фаза.

Исследование особенностей структуры после обработки и определение глубины зоны поверхностного упрочнения осуществлялось с помощью оптического микроскопа *OLIMPUS – GX 50* и растрового электронного микроскопа «*Philips SEM 515*».

На рисунке 4.13 представлены микроструктуры сплава ВК10КС с упрочнёнными слоями из ВК6-ОМ после ЭЭУЛ по разным режимам. В обоих случаях обнаружены плохо травящиеся слои, толщина которых зависит от времени обработки и достигает значений $5 \div 25$ мкм.



а



б

а – режим 1; б – режим 2

Рисунок 4.13 – Микроструктура сплава ВК10КС после ЭЭУЛ с покрытием ВК6-ОМ

Результаты растровой электронной микроскопии подтверждают наличие градиентной структуры на сплаве ВК10КС: повышенное содержание вольфрама в поверхностном слое и пониженное – кобальта (рисунок 4.14).



а



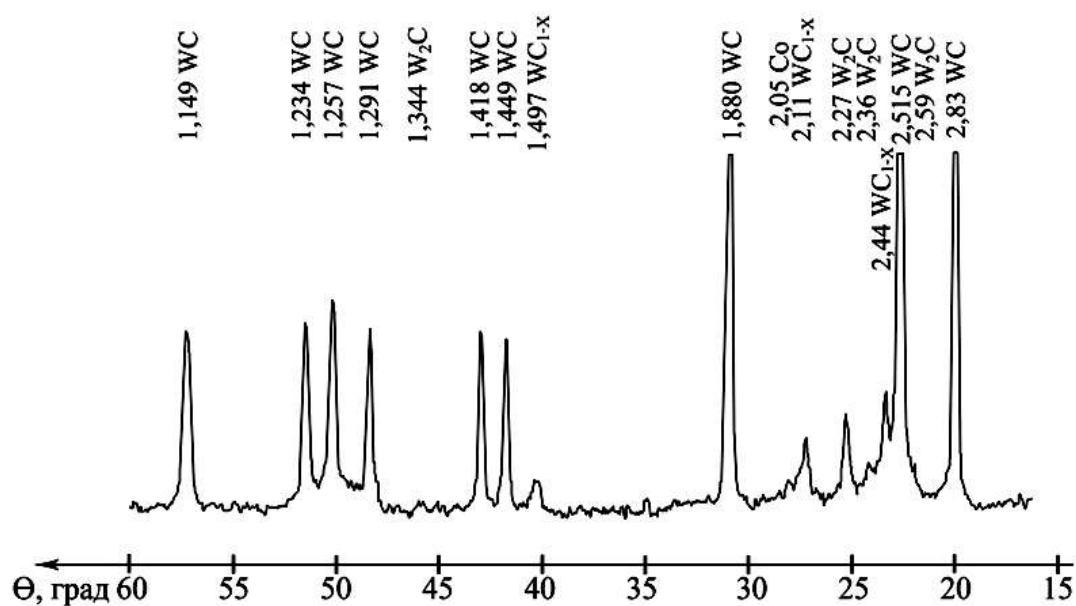
б

а – кобальт; б – вольфрам

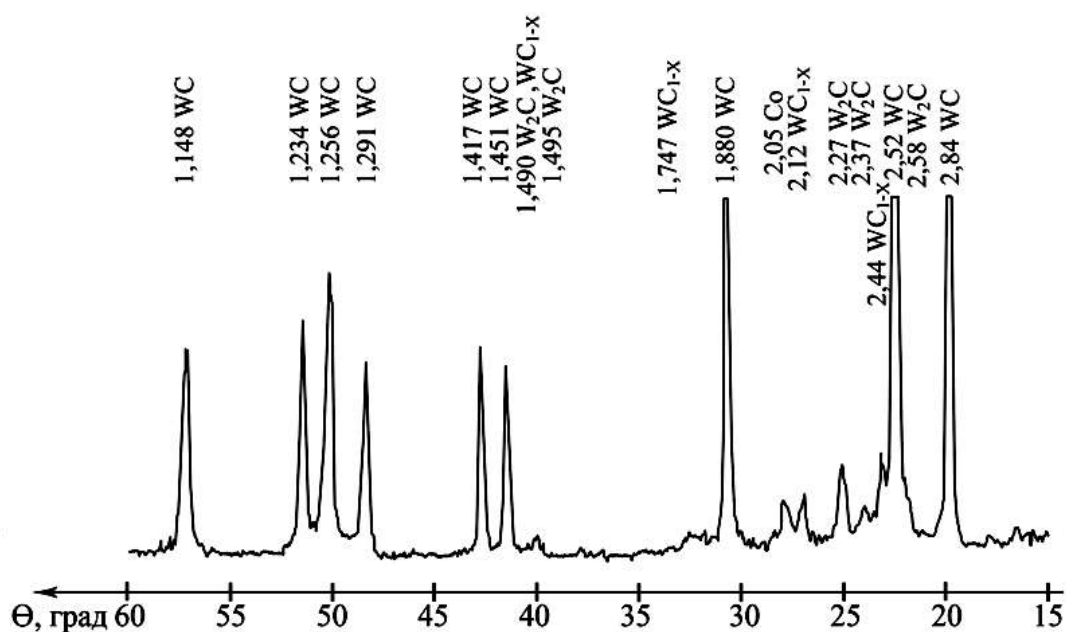
Рисунок 4.14 – Микроструктура сплава ВК10КС после ЭЭУЛ по режиму 2 в характеристических рентгеновских излучениях

Рентгенофазовый анализ показал, что обработка поверхности твёрдого

сплава ЭЭУЛ приводит к изменению его фазового состава (рисунок 4.15).



а



б

а – режим 1; б – режим 2

Рисунок 4.15 – Фрагменты дифрактограмм твёрдого сплава ВК10КС после электроэрозионного упрочнения легированием

Помимо имеющегося монокарбида вольфрама WC и кобальтовой связующей, которые присутствовали в исходном состоянии в твёрдом сплаве, в поверхностном слое формируется мелкодисперсный карбид дивольфрама W_2C

и карбид WC_{1-x} . Авторы статьи [251] описывают позитивную роль карбида ди-вольфрама в поверхностном слое твёрдого сплава $WC + 20\% Co$ после высоко-энергетического воздействия на поверхность, отмечая более высокую твёрдость W_2C по сравнению с твёрдостью WC .

Работами [122, 123] было изучено влияние микроволнового электромагнитного облучения на служебные свойства вставок из твёрдого сплава на основе WC . Методами рентгенографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и измерения твёрдости изучали влияние микроволнового облучения на структурные изменения. Авторами установлено, что образование смешанной фазы $W_2C - Co$ улучшают служебные свойства вставок из твёрдого сплава на основе WC .

Изменение фазового состава поверхностного слоя в твёрдом сплаве отразилось на показателях нанотвёрдости. Результатом наноиндентирования твёрдого сплава после ЭЭУЛ является повышение поверхностной твёрдости до 22000 МПа (рисунок 4.16).

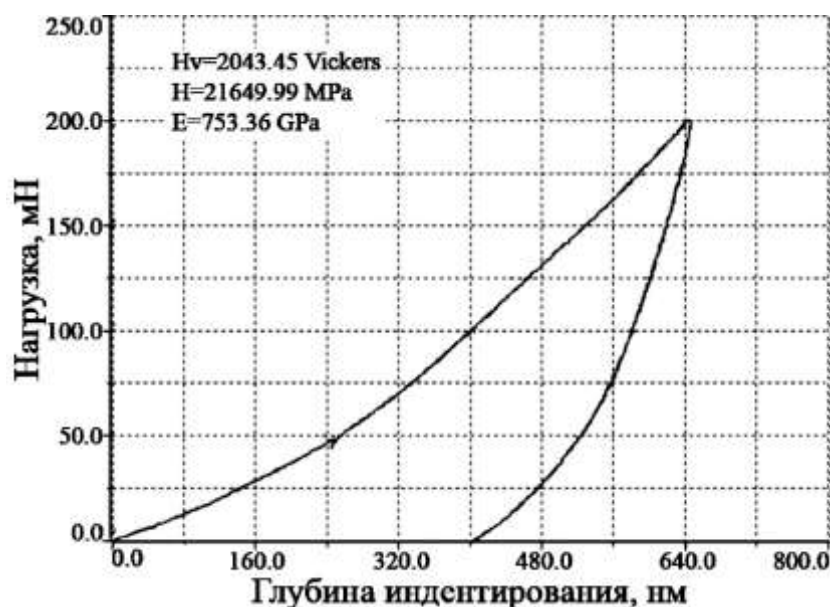


Рисунок 4.16 – Кривые нагрузки – разгрузки наноиндентирования на сплаве BK10KC с упрочнённым слоем BK6-OM

Ввиду того, что фазовый состав и нанотвёрдость образцов, обработанных

по двум разным режимам при ЭЭУЛ практически одинаковые, а отличие заключается только в толщине покрытий, трибологическим испытаниям подвергались образцы с большей толщиной покрытия после ЭЭУЛ, то есть обработанные по второму режиму. Испытания на износостойкость проводились на установке «*PC-Operated High Temperature Tribometer*» при комнатной температуре. Износ образцов определялся путем измерения глубины и площади трека после испытаний, образованного в результате действия неподвижного алмазного индентора на вращающийся образец при нагрузке 3 Н, числе оборотов 4000, линейной скорости движения 2,5 см/с. Для сравнения аналогичные испытания проводили на исходных образцах при таких же параметрах.

Износ образцов с покрытием ВК6-ОМ после ЭЭУЛ показал (рисунок 4.17), что глубина трека составляет 10,8 мкм (у исходного образца глубина трека – 58 мкм). Площадь сечения трека изношенных образцов с покрытием и без него составляет 941 мкм² и 12921 мкм² соответственно (рисунок 4.18). Коэффициент трения (μ) сплава ВК10КС с покрытием из ВК6-ОМ, полученного способом ЭЭУЛ, после приработки устанавливается на значении 0,23 (рисунок 4.19).

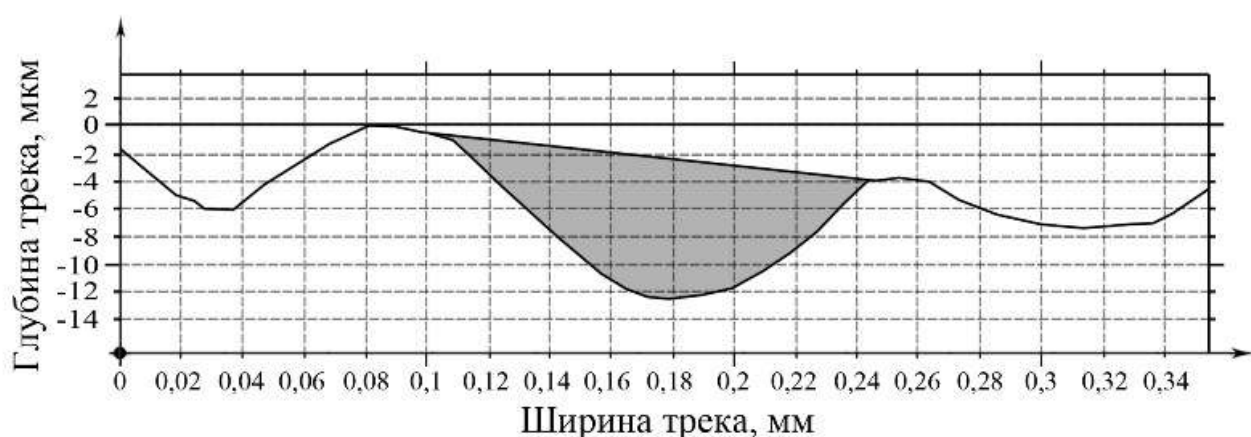
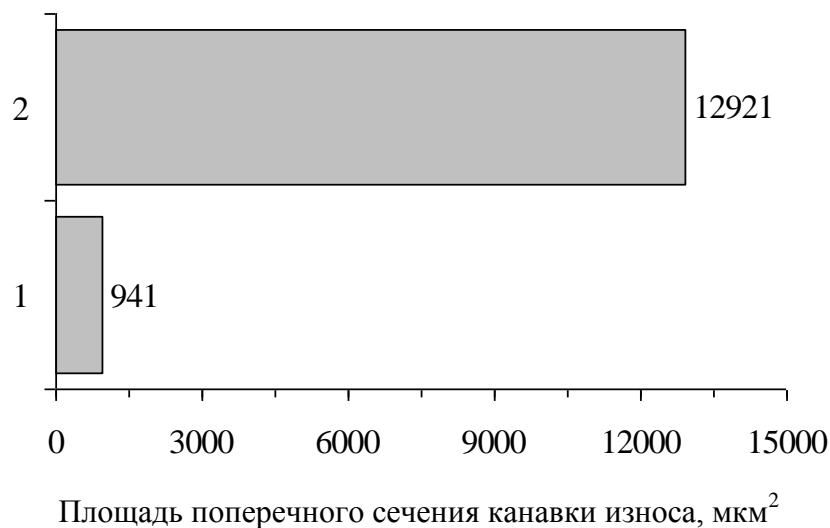


Рисунок 4.17 – Профиль трека износа образцов после ЭЭУЛ

Поскольку ЭЭУЛ всегда приводит к повышению шероховатости поверхности [307], немаловажным фактором является изучение микрогеометрии после упрочнения ВК10КС данным способом, результаты которой представлены в таблице 4.2. Упрочнение поверхности твёрдого сплава ВК10КС способом ЭЭ-

УЛ немного ухудшает микрогеометрию поверхности, но сохраняет её в пределах технических требований с рекомендуемой чистотой обработки поверхности $R_a = 2,5$ мкм [218].



1 – образец с покрытием после ЭЭУЛ; 2 – исходный образец

Рисунок 4.18 – Площади износа образцов ВК10КС

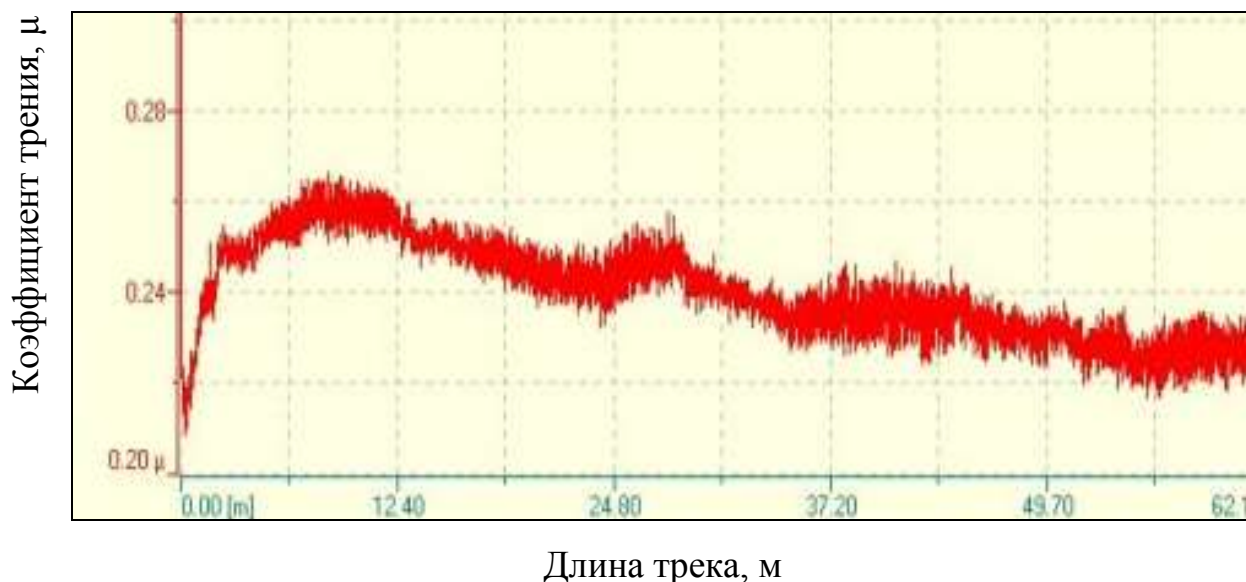


Рисунок 4.19 – Фрагмент интерфейса программы для определения коэффициента трения (μ) покрытия ВК6-ОМ после ЭЭУЛ

Таблица 4.2 – Результаты микрогеометрии поверхности покрытий

Обработка	Значение шероховатости R_a , мкм
Исходный образец	1,32
ЭЭУЛ по режиму 1	1,92
ЭЭУЛ по режиму 2 (20 % Norma 3 + 80 % Turbo)	2,15

Однако из таблицы видно, что основной рост шероховатости происходит при использовании одного энергетического режима 1. При применении режима 2 (*Norma 3 + Turbo*) прирост шероховатости от обработки по режиму *Norma 3* меньше, чем в предыдущем случае, поэтому целесообразнее обработку поверхности производить в двойном режиме. В этой связи экспериментально были получены, построены и апробированы номограммы режимов поверхностной обработки твёрдых сплавов способом электроэрозионного упрочнения легированием в зависимости от времени обработки из расчёта на 1 см^2 (рисунок 4.20). С помощью данных номограмм можно подбирать режимы обработок, получая упрочнённый поверхностный слой необходимой толщины, оставляя шероховатость в пределах технических требований. Например, для получения упрочнённого слоя, толщиной 20 мкм, можно воспользоваться следующими режимами обработки:

1) обработка по режиму *Norma 3* длительностью 0,7 минут, что соответствует 80 % от данного вида обработки, с получением упрочнённого слоя толщиной 15 мкм + 1 минута обработки по режиму *Turbo*, что соответствует 20 % обработки с получением слоя толщиной 5 мкм;

2) 0,55 минут обработки по режиму *Norma 3* с получением упрочнённого слоя толщиной 10 мкм (60 % от данного вида обработки) + 1 минута обработки по режиму *Turbo* (40 % обработки в данном режиме) с получением слоя 10 мкм и т.д.

Согласно номограмме, вариантов выбора обработок поверхности твёрдого сплава ВК10КС с получением упрочнённого слоя толщиной 20 мкм можно

подобрать много, однако, основным критерием при упрочнении поверхностного слоя должны быть – минимальное время обработки и низкая шероховатость.

В таблице 4.3 представлены варианты обработок твёрдого сплава с полученной шероховатостью.

Таблица 4.3 – Режимы обработок и микрогеометрия покрытия толщиной 20 мкм

Обработка		Время обработки, мин.	Шероховатость Ra , мкм
<i>Turbo</i>	<i>Norma 3</i>		
80 %	20 %	1,10(0,2 Norma 3 + 0,9 Turbo)	2,15
60 %	40 %	1,20(0,2 Norma 3 + 1,0 Turbo)	1,90
50 %	50 %	1,40(0,4 Norma 3 + 1,0 Turbo)	1,87
40 %	60 %	1,55(0,55 Norma 3 + 1,0 Turbo)	1,83

Использование предлагаемого способа ЭЭУЛ для нанесения покрытия на поверхность твёрдого сплава по сравнению с существующими способами даёт возможность получения твёрдосплавной пластины с градиентной структурой, например, ВК3 – ВК6 – ВК8 – ВК10 – ВК15 – ВК20. Более того, в работе [308] описан процесс восстановления вручную крупных стальных валов вышеописанным способом, используя аппарат «Элитрон-52 Б» и сплав ВК-6 в качестве электрода.

Применяя способ ЭЭУЛ, можно производить реставрацию поверхности различных твёрдых сплавов после эксплуатации соответствующими электродами, это позволит продлить эксплуатационный срок изделий, оснащённых данными сплавами, а также сэкономить дефицитные материалы (вольфрам и кобальт).

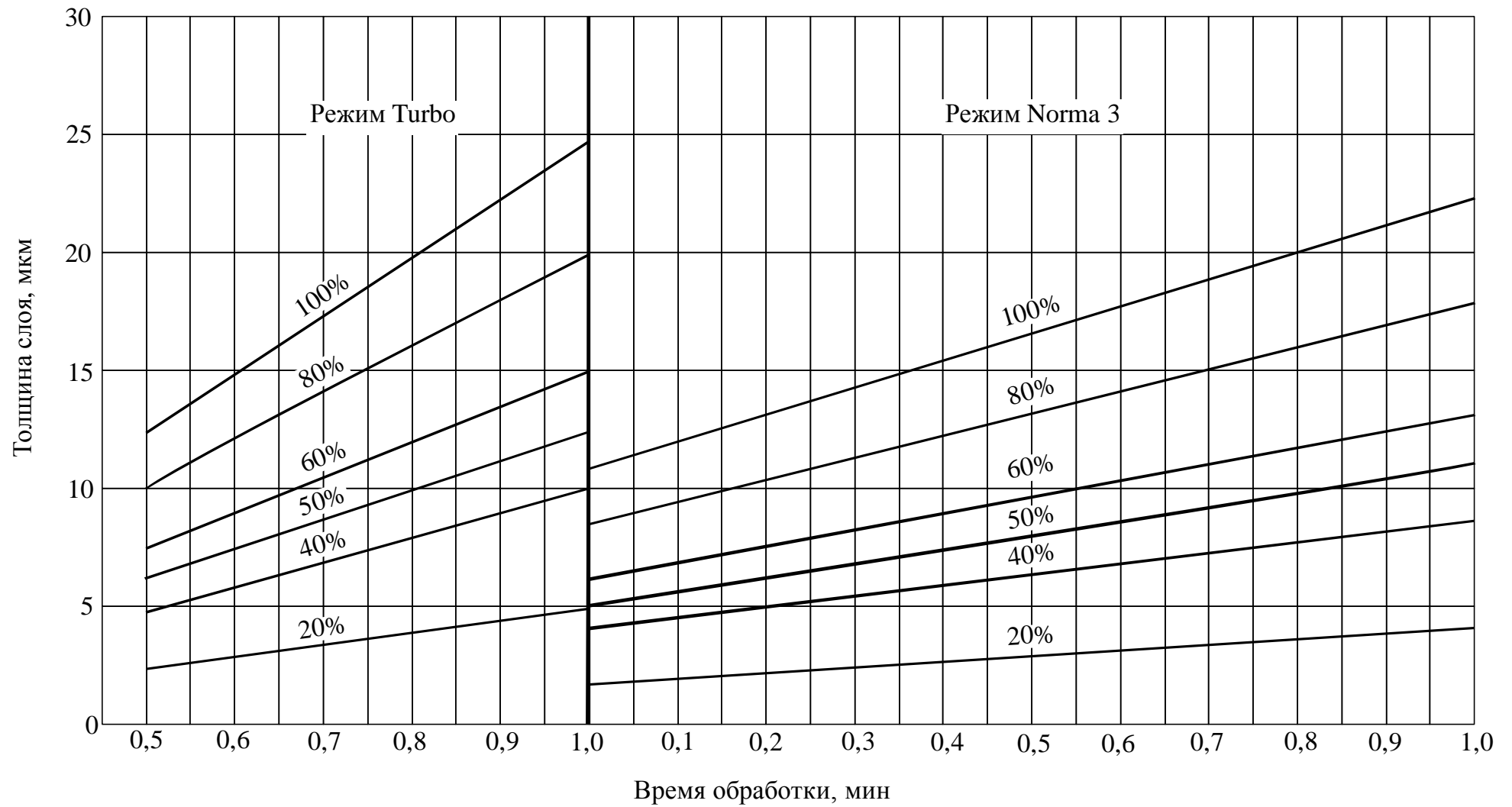


Рисунок 4.20 – Номограммы режимов поверхностной обработки сплава ВК10КС способом электроэрозионного упрочнения легированием

4.3 Выводы

1. На поверхности твёрдых сплавов ВК10КС и ВК8 получены сверхтвёрдые с нанотвёрдостью $38000 \div 38500$ МПа ионно-плазменные покрытия толщиной $10 \div 15$ мкм, нанесённые из отдельных катодов титана и циркония при соотношении этих элементов $50 \% Ti + 50 \% Zr$ при использовании азота в качестве реакционного газа.

2. Выявлено, что особенностью формирования структуры ионно-плазменного покрытия является наличие двух фаз TiN и ZrN с ГЦК решётками, соответствующие нитриду титана и нитриду циркония и свидетельствующие о микрослоистости структуры покрытия, несмотря на равномерное распределение титана и циркония в покрытии.

3. Установлено, что дополнительное легирование цирконием ионно-плазменного покрытия TiN приводит к повышению нанотвёрдости на $22 \div 23 \%$ и к снижению коэффициента трения до значений $\mu = 0,07$ (по сравнению с исходным $\mu = 0,41$), что в целом улучшает эксплуатационную стойкость всего твёрдого сплава и создаётся возможность увеличить скорость резания при механической обработке.

4. Выявлено, что ионно-плазменное $TiN+ZrN$ покрытие обладает хорошей адгезионной прочностью с основным материалом, которая объясняется наличием в покрытиях, полученных из отдельных электродов, микрослоистости. Граница между микрослоями покрытия тормозит рост трещины, образовавшейся при внедрении в него индентора, что способствует снижению отслоения покрытия и, следовательно, повышает его трещиностойкость.

5. Способом электроэрозионного упрочнения легированием получен твёрдый сплав с градиентной структурой, состоящий из вязкой сердцевины на основе сплава ВК10КС и более низкокобальтовой поверхности из сплава ВК6-ОМ (Патент РФ № 2401720).

6. Исследована особенность формирования структуры поверхностного слоя толщиной до 25 мкм сплава ВК10КС после электроэрозионного упрочне-

ния легированием, заключающаяся в образовании мелкодисперсного карбида дивольфрама W_2C с более высокой твёрдостью, чем монокарбид вольфрама WC . Установлено, что коэффициент трения упрочнённого поверхностного слоя снизился до значений $\mu = 0,23$ по сравнению с коэффициентом трения исходного сплава $\mu = 0,41$. Выявлено, что основной материал способен воспринимать ударные нагрузки, а поверхность – исполнять роль износостойких режущих элементов.

7. Для практического применения по экспериментальным данным построены номограммы режимов поверхностной обработки карбидовольфрамовых твёрдых сплавов способом электроэрозионного упрочнения легированием по разным режимам с учётом толщины упрочнённой зоны и шероховатости поверхности.

5 Исследование структуры и свойств упрочнённой поверхности карбидовольфрамового твёрдого сплава после однокомпонентного электровзрывного легирования

В настоящее время для увеличения долговечности твёрдосплавных пластин группы ВК применяют методы упрочнения с использованием концентрированных потоков энергии [114 – 147]. Одним из методов такой обработки является электровзрывное легирование. Данный метод ранее был успешно использован для поверхностной обработки металлов и сталей [255 – 258, 309 – 321], но не применялся для твёрдых сплавов. В этой связи естественно предположить, что данный способ может быть применим с целью поверхностного упрочнения твёрдых сплавов на основе карбида вольфрама.

Этот способ заключается в формировании структуры и изменении свойств металлов и сплавов при импульсном воздействии на поверхность многофазной плазменной струей, сформированной из продуктов электрического взрыва проводников.

5.1 Исследование структуры и свойств упрочнённой углеродом поверхности твёрдого сплава ВК10КС после электровзрывной обработки

В настоящей работе в качестве одного из взрывааемых проводников при ЭВЛ использовался углерод в виде углеграфитовых волокон, состоящих из полосок углеродной ленты марки ЛУ-П/0,1-50 (ООО «Аргон», г. Балаково). Каждое углеродное волокно состоит из нескольких тысяч нитей диаметром 5...8 мкм, представляющих собой поликристаллы лентообразных слоев графита. При их разрушении в процессе разряда накопителя энергии установки помимо плазмы образовывались конденсированные фрагменты, длина которых по данным микроскопических исследований достигала 10...20 мкм [235]. Длина и

масса полосок углеродной ленты для ЭВЛ составила 50 мм и 140 мг соответственно на 15 см² обрабатываемой поверхности.

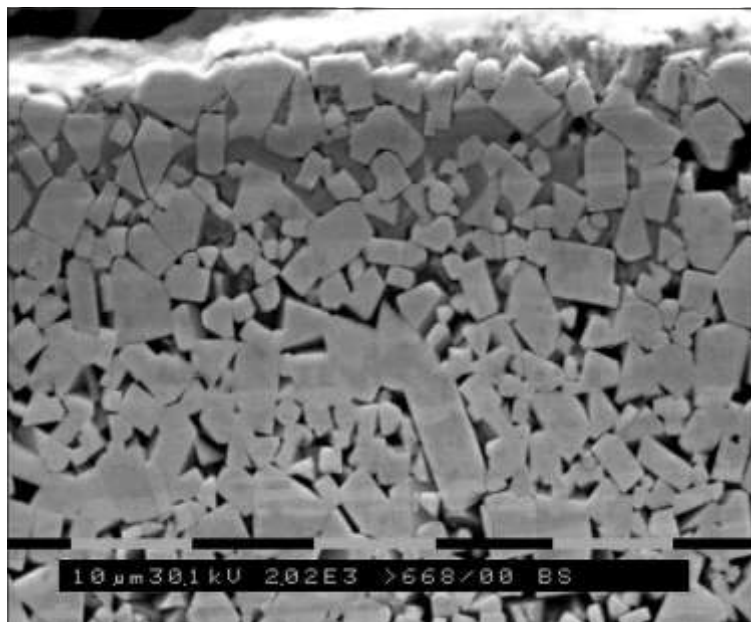
С помощью электровзрыва углеграфитовых волокон в низко- и высокоэнергетическом режиме были получены на поверхности твёрдого сплава ВК10КС упрочнённые слои, исследование особенностей структурного состояния которых и свойств явилось основной задачей [247, 322, 323].

Сканирующая электронная микроскопия поперечных шлифов (рисунок 5.1) показала, что при обработке твёрдосплавных пластин указанным способом не образуется резкой границы между упрочнёнными слоями и основным материалом, не приводит к образованию микротрещин на границе зоны легирования с твёрдым сплавом ВК10КС.

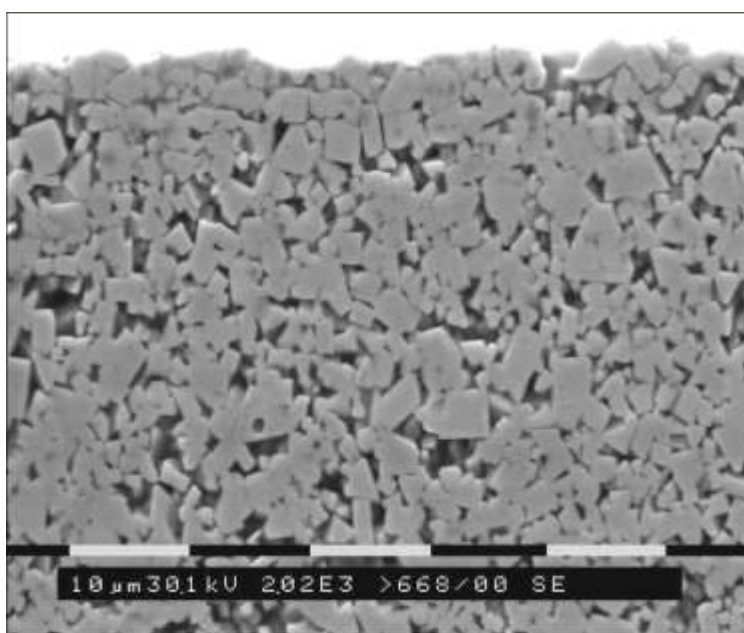
При обработке сплава в низкоэнергетическом режиме (при поглощаемой плотности мощности 2,9 ГВт/м²) видимых изменений структуры твёрдого сплава не выявлено. Однако обращает на себя внимание ухудшение химической травимости кобальтовой фазы в поверхностном слое глубиной 15 ÷ 20 мкм (рисунок 5.1, а). По мнению автора [49] это говорит об увеличении степени её легирования. Данное предположение подтверждается результатами растровой электронной микроскопией кобальтовой связующей на глубине 10 ÷ 15 мкм от поверхности (рисунок 5.2, а, в).

Из рисунка 5.2 видно, что по сравнению с исходным состоянием в кобальтовой связующей после обработки в низкоэнергетическом режиме дополнительно растворяется углерод и вольфрам. Однако авторами [2] установлено, что растворение углерода в кобальте оказывает весьма слабое влияние на свойства твёрдого раствора. Элементом, влияющим на изменение свойств кобальтовой связующей, является вольфрам. В настоящей работе определено, что при ЭВЛ в низкоэнергетическом режиме кобальтовая связующая дополнительно легируется вольфрамом (до 28,05 %) по сравнению с исходным состоянием (10,37 %). Исследование кобальтовой связующей в зоне импульсного плазменного воздействия (рисунок 5.3, 5.4), используя просвечивающую электронную микроскопию, позволяет заключить, что происходит распад образовавшегося пере-

сыщенного твёрдого раствора кобальта с насыщением цементирующей связки мелкодисперсными карбидами вольфрама WC и W_2C (особенно в участках, соприкасающихся с монокарбидами вольфрама).



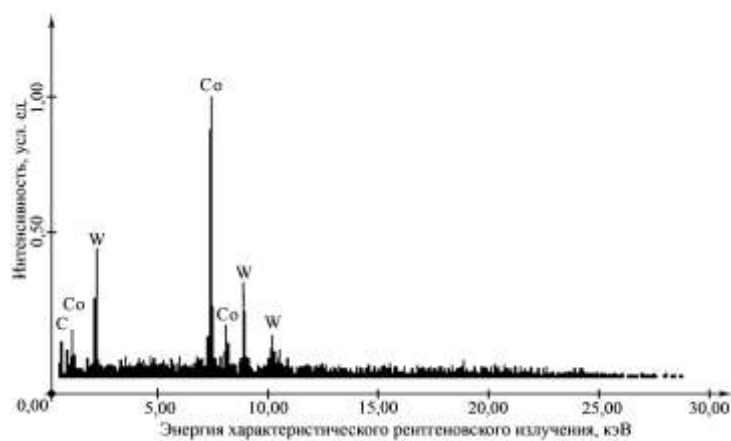
а



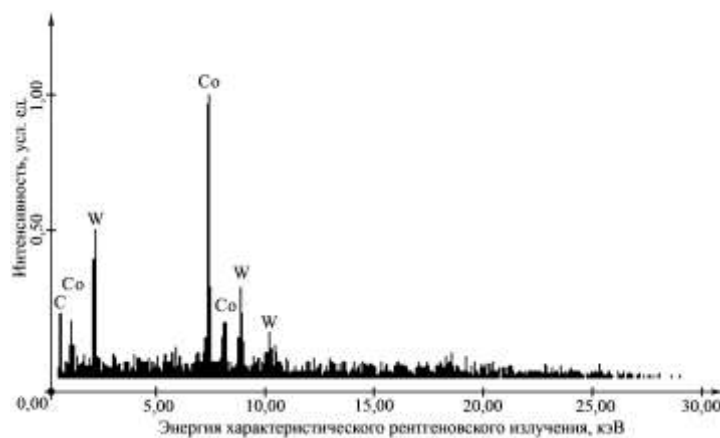
б

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

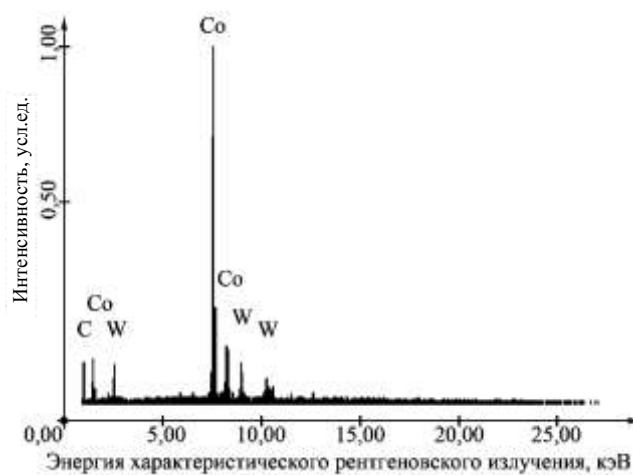
Рисунок 5.1 – Микроструктура сплава BK10KC после обработки электровзрывом углерода



а



б



в

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим;

в – исходное состояние

Рисунок 5.2 – Распределение элементов в кобальтовой связующей сплава ВК10КС после обработки электровзрывом углерода



Рисунок 5.3 – Структура сплава ВК10КС после электровзрывной обработки углеродом по низкоэнергетическому режиму на расстоянии 10 мкм от поверхности

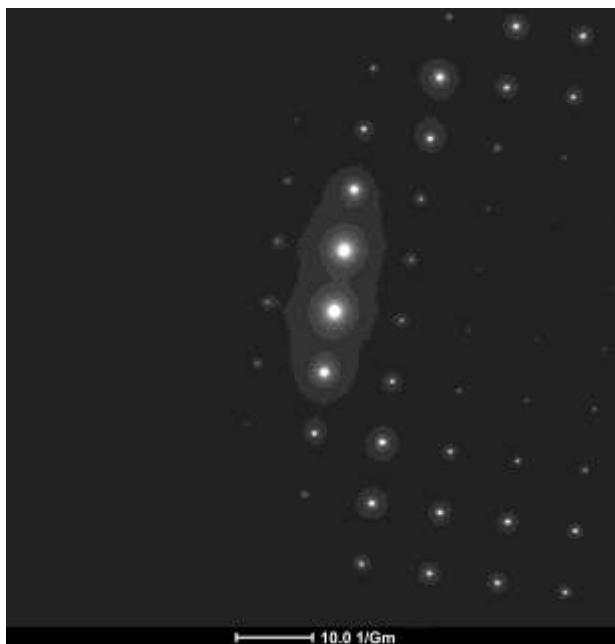


Рисунок 5.4 – Электроннограмма от участка кристалла монокарбида вольфрама в кобальтовой связующей; ориентировка [110]

При высокоэнергетическом воздействии при поглощаемой плотности мощности $6,0 \text{ ГВт/м}^2$ происходит оплавление поверхности твёрдого сплава и

уменьшение в размерах карбидов вольфрама в процессе дальнейшей кристаллизации (рисунок 5.1, б). Электронной микроскопией (рисунок 5.5) подтверждено, что после обработки степень дисперсности карбидной фазы возрастает. Глубина изменённого слоя поверхности твёрдого сплава, связанная с уменьшением размера карбидов вольфрама, составляет $10 \div 15$ мкм.

Помимо измельчения карбидов вольфрама методом растровой электронной микроскопии выявлено изменение химического состава кобальтовой связующей в слое, расположенном на расстоянии $15 \div 20$ мкм от поверхности (рисунок 5.2, б). Установлено, что данная связующая при ЭВЛ углеграфитовыми волокнами в высокоэнергетическом режиме в большей степени легируется углеродом и вольфрамом, чем в низкоэнергетическом режиме. При высокоэнергетическом режиме легирование кобальтовой связующей вольфрамом происходит до 32,96 % и дальнейшем выделением мелкодисперсных карбидов вольфрама WC и W_2C из пересыщенного кобальтового твёрдого раствора.

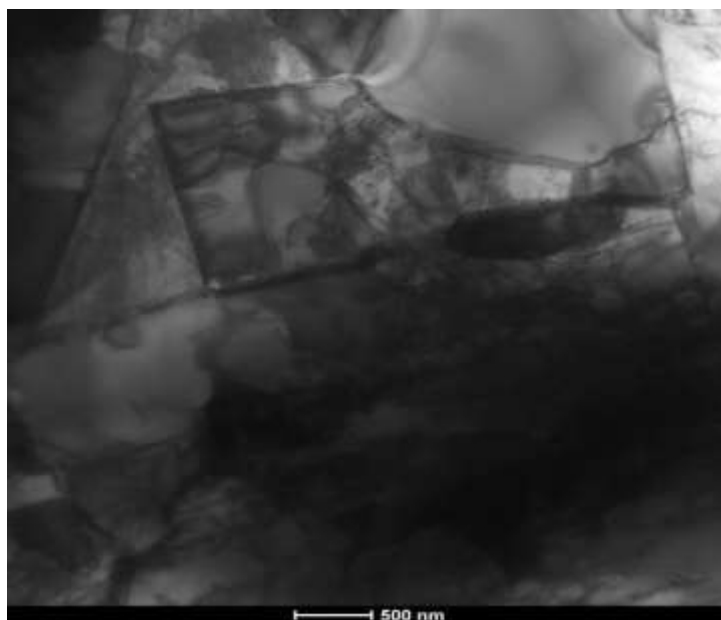
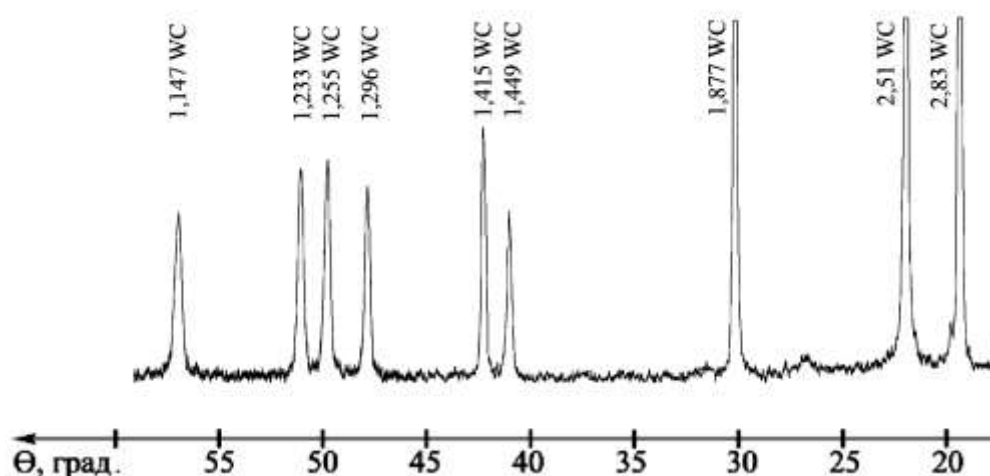


Рисунок 5.5 – Структура поверхностного слоя сплава BK10KC после электро-взрывной обработки углеродом в высокоэнергетическом режиме

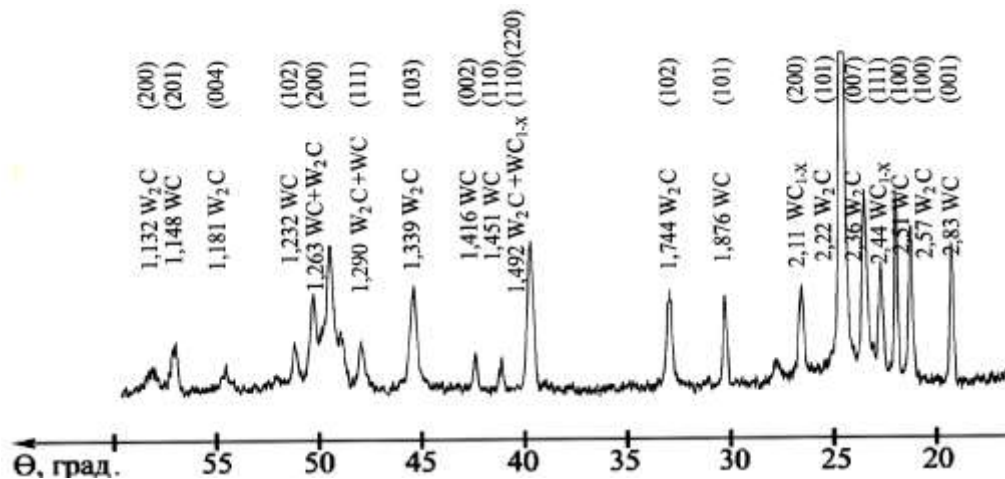
Таким образом, формирование более легированного вольфрамом твёрдого раствора и уменьшения в связи с этим разницы в коэффициентах термиче-

ского расширения WC и Co -фазы может привести к снижению напряжённого состояния в кобальтовой фазе, следовательно, благотворно влиять на эксплуатационную стойкость твёрдого сплава в целом.

Рентгенофазовые исследования показали, что обработка поверхности твёрдого сплава по низкоэнергетическому режиму (без оплавления поверхности) не приводит к изменению типа карбида твёрдого сплава (рисунок 5.6, а).



а



б

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.6 – Фрагменты дифрактограмм сплава ВК10КС после обработки электровзрывом углерода

Самый верхний слой упрочнённой поверхности в основном состоит из монокристалла вольфрама WC . С увеличением поглощаемой плотности мощности до $6,0 \text{ ГВт/м}^2$ вместо имеющегося в исходном состоянии монокристалла

вольфрама WC в поверхностном слое формируются карбид дивольфрама W_2C (60 %) с большей твёрдостью, небольшое количество неустойчивого карбида $W_{1-x}C$ (17 %) и WC (23 %) (рисунок 5.6, б).

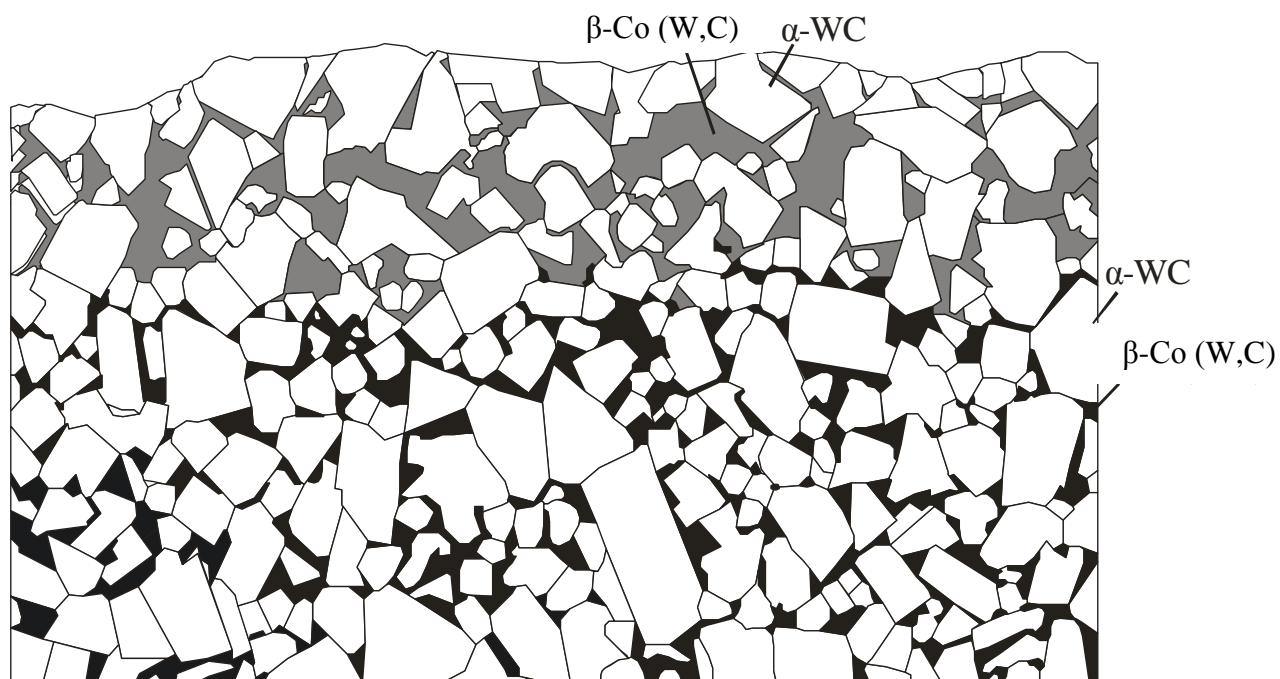
Закономерности формирования упрочнённых слоёв после обработки электровзрывом углерода в виде углеграфитовых волокон в низко- и высокоэнергетическом режиме (рисунок 5.7) можно объяснить, исходя из диаграммы состояния системы $W-C$ [249] (рисунок 2.6), согласно которой монокарбид вольфрама WC не имеет области гомогенности.

Обработка в низкоэнергетическом режиме с использованием углеграфитовых волокон приводила к оплавлению очень тонкого (глубиной несколько микрометров) поверхностного слоя твёрдого сплава и легированию его углеродом. При этом конвективное перемешивание образующегося на поверхности расплава было минимальным, и концентрация углерода в местах расположения частиц карбида вольфрама становилась больше 50 ат. %. В этом случае, согласно диаграмме состояния системы $W-C$ (рисунок 2.7), фазовый состав в них определялся смесью $\alpha-WC + C$, при этом избыток углерода на поверхности твёрдого сплава при обработке выделялся в виде сажистых отложений.

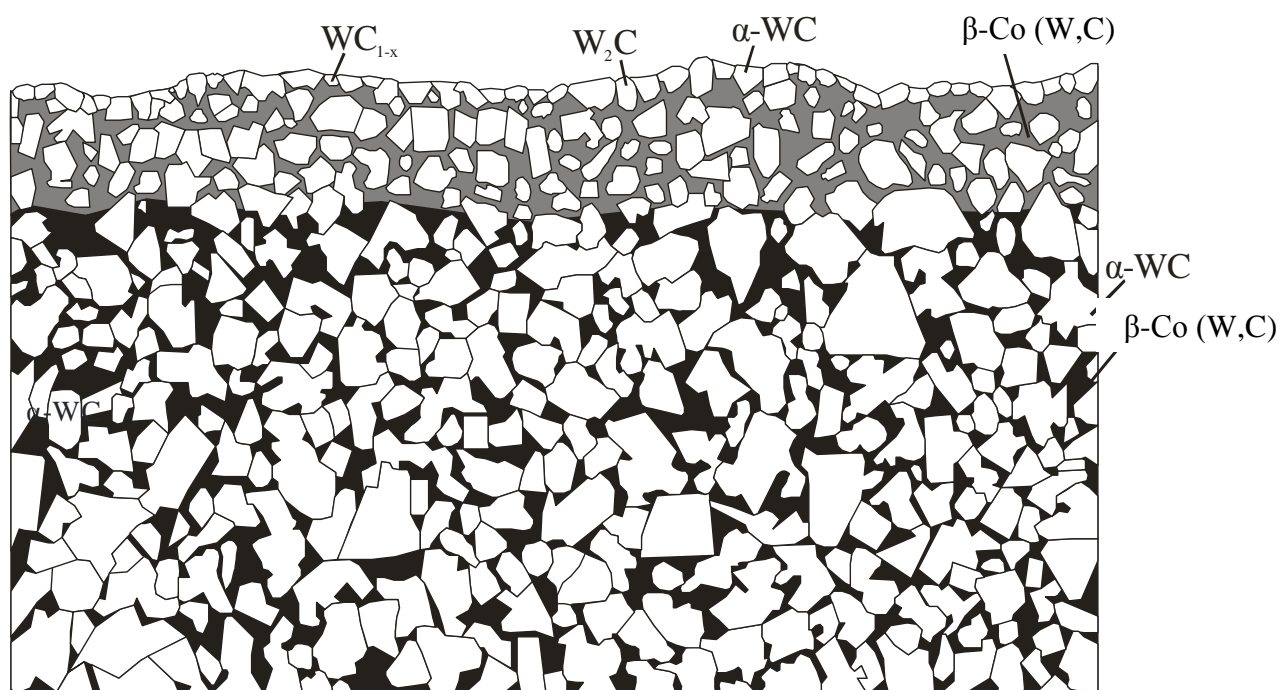
Обработка в высокоэнергетическом режиме приводила к расплавлению поверхности твёрдого сплава, интенсивному перемешиванию образующегося на поверхности расплава и, как следствие этого, нарушению стехиометрического соотношения между вольфрамом и углеродом из-за преобладающего влияния кобальта в сторону меньшего содержания углерода. В этой связи при кристаллизации фазовый состав слоя определялся смесью $\alpha-WC + W_2C$ (рисунок 2.7, 5.1, б, 5.7, б).

Обработка поверхности твёрдого сплава в низко- и высокоэнергетическом режиме сопровождалась в дополнительном легировании кобальтовой связующей на расстоянии поверхности $15 \div 20$ мкм от поверхности вольфрамом и углеродом с образованием пересыщенного $\beta-Co$ твёрдого раствора (на рисунке 5.7 а, б показана серым цветом), причём, увеличение содержания вольфрама (основного легирующего элемента) в связующей превышает исходное состоя-

ние приблизительно в 3 раза (на рисунке 5.7 а, б) β -Co твёрдый раствор в исходном состоянии показан чёрным цветом).



а



б

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.7 – Схема формирования упрочнённых слоёв после обработки электровзрывом углерода

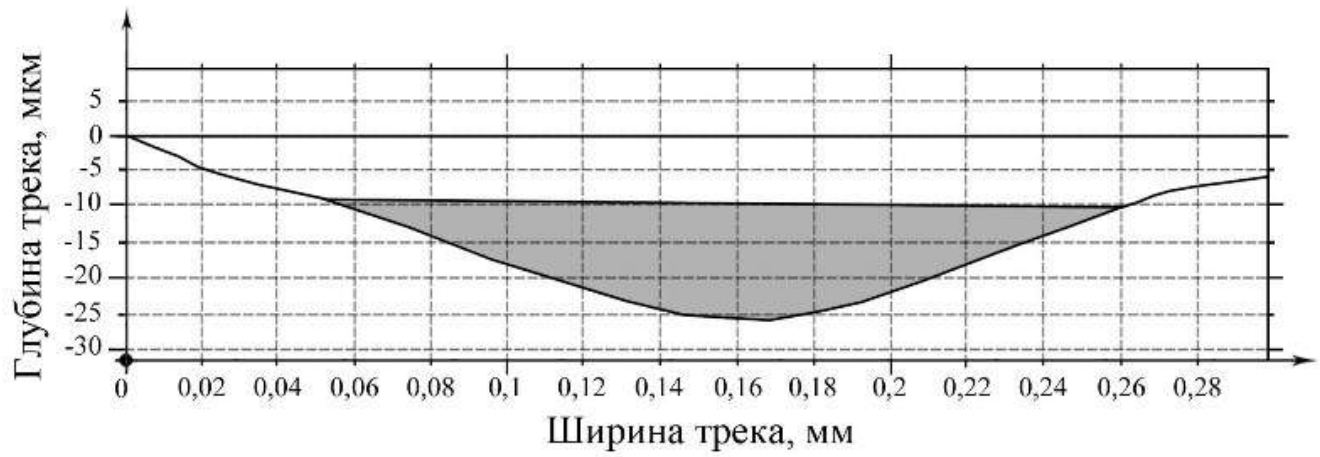
Изменение химического состава поверхности твёрдого сплава после ЭВЛ углеграфитовых волокон в низко- (93 % W, 7% C) и высокоэнергетическом режиме (89 % W, 11 % C) по данным растровой электронной микроскопии не могло не сказаться на изменении механических свойств модифицированного слоя.

При изучении свойств поверхностного слоя твёрдого сплава BK10KC после обработки ЭВЛ углеродом выявлено увеличение нанотвёрдости, измеренной со стороны облучённой поверхности, до значений 17000 МПа после обработки в низкоэнергетическом режиме и 20000 МПа – в высокоэнергетическом режиме.

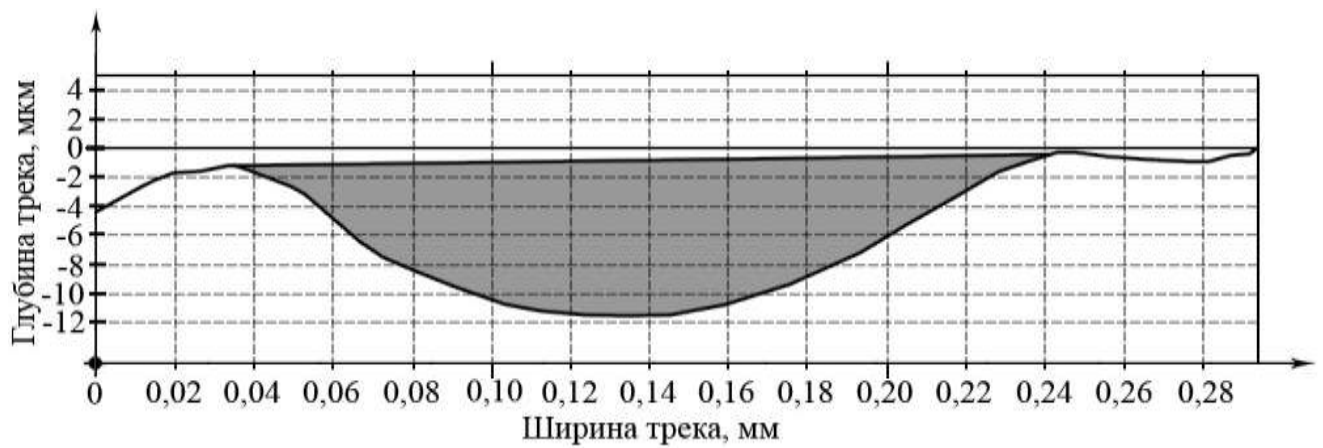
Трибологические испытания образцов до и после обработок, проводились на установке «*PC-Operated High Temperature Tribometer*» при комнатной температуре при действии неподвижного алмазного индентора на вращающийся образец при нагрузке 3 Н, числе оборотов 4000 и линейной скорости движения 2,5 см/с.

Износ образцов определялся путем измерения глубины (рисунок 5.8) и площади (рисунок 5.9) трека износа после испытаний. Результаты испытаний показали, что глубина трека образцов после обработки в низкоэнергетическом режиме составляет 16,9 мкм, в высокоэнергетическом режиме 11,7 мкм, а у исходного образца – 58 мкм.

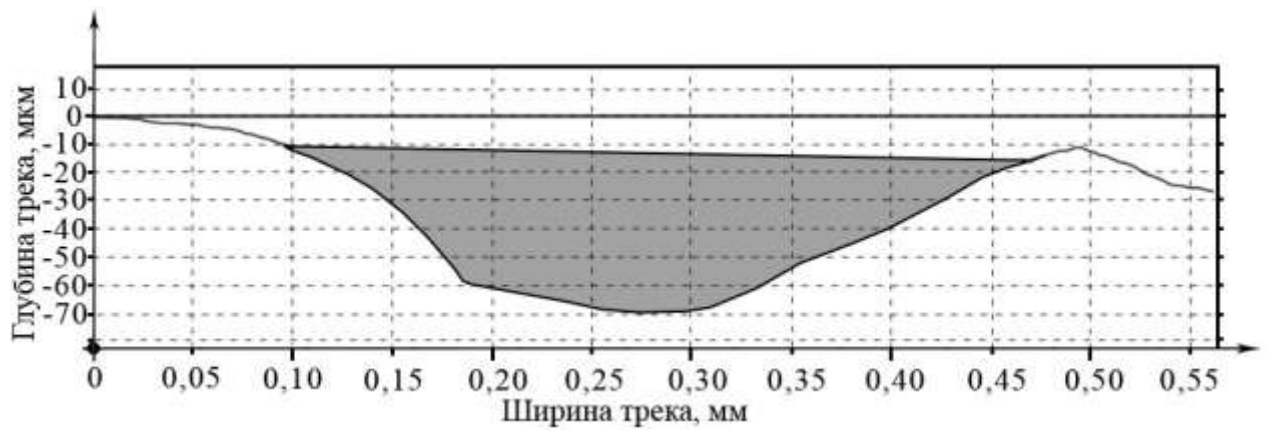
Площадь сечения трека изношенных образцов в низко- и высокоэнергетическом режимах и исходного образца составляет 2143 мкм², 1495 мкм² и 12921 мкм² соответственно. Уменьшение износа образцов после обработки, особенно в высокоэнергетическом режиме, связано с изменением типа карбида вольфрама в поверхностном слое и его измельчением. Поскольку максимальное упрочнение поверхности твёрдого сплава достигнуто после электровзрыва углеграфитовых волокон по высокоэнергетическому режиму, коэффициент трения (μ) определялся только после данной обработки, значения которого после приработки устанавливается на значении 0,23 (рисунок 5.10).



а



б

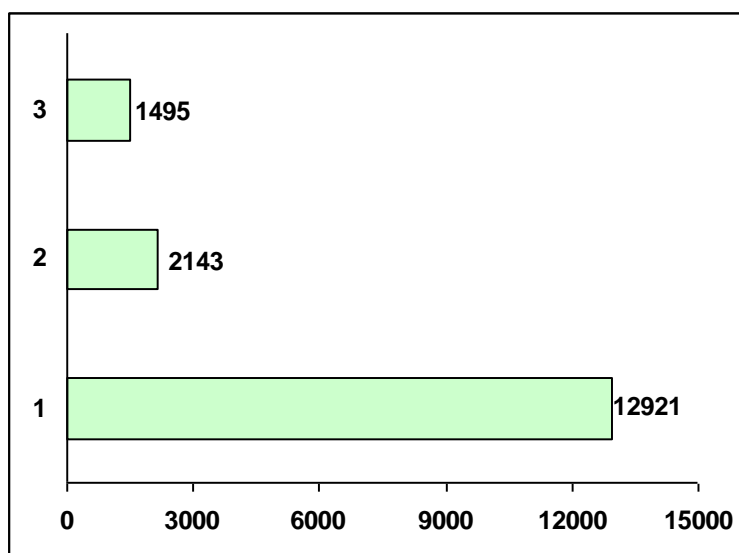


в

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим;

в – исходное состояние

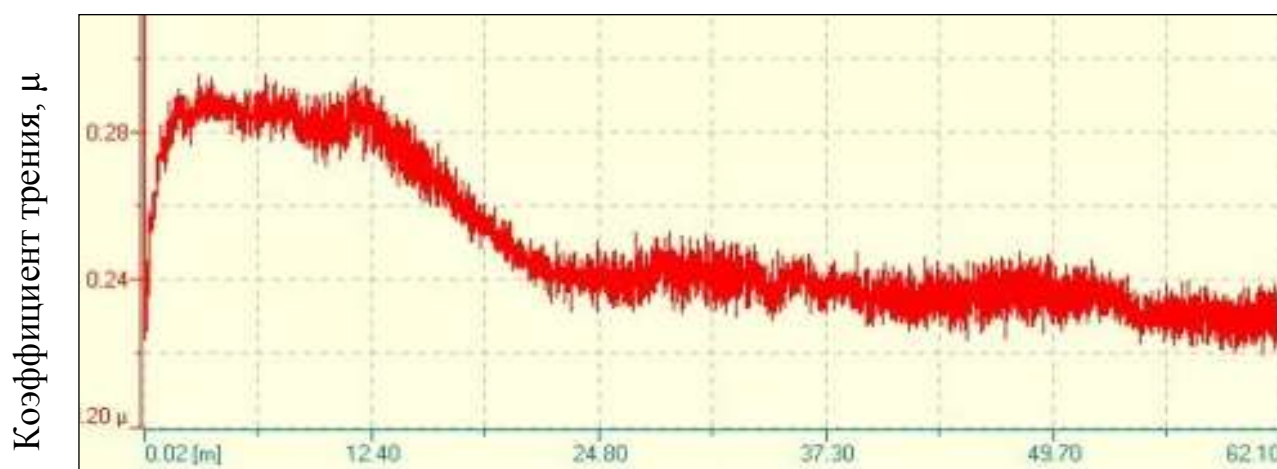
Рисунок 5.8 – Профили треков износа образцов после обработки электровзрывом углерода. Цветом показана площадь сечения трека



Площадь поперечного сечения канавки износа, мкм²

1 – исходное состояние; 2 – обработка электровзрывом углерода в низкоэнергетическом режиме; 3 – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.9 – Износостойкость сплава ВК10КС



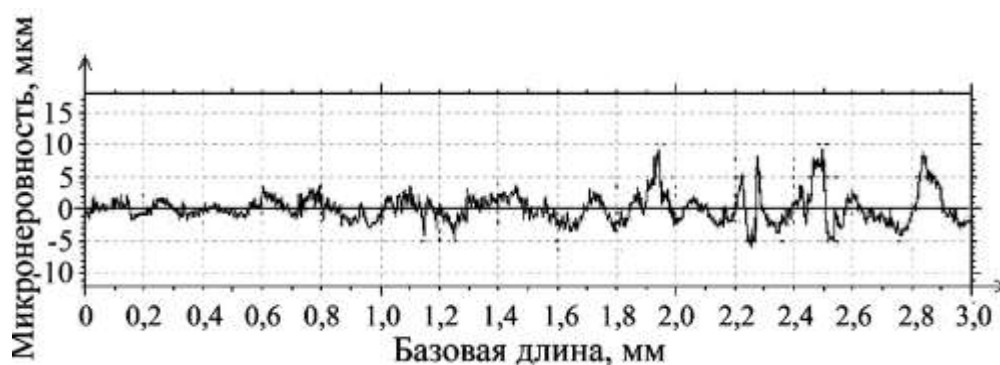
Длина трека, м

Рисунок 5.10 – Фрагмент интерфейса программы для определения коэффициента трения (μ) сплава ВК10КС после обработки электровзрывом углерода в высокоэнергетическом режиме

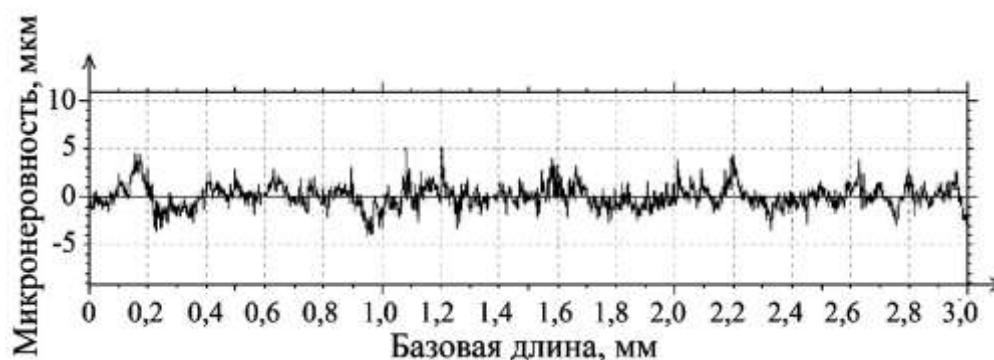
Профилометрические исследования показали, что ЭВЛ не ухудшает качество поверхности образцов. Шероховатость поверхности исходного образца составляет $R_a = 1,32$ мкм (рисунок 5.11, а).



а



б



в

а – исходное состояние; б – после обработки электровзрывом углерода в низкоэнергетическом режиме; в – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.11 – Микрогеометрия сплава ВК10КС

Для готовых изделий, например, таких как буровые коронки и комбайновые резцы, оснащённых твёрдосплавными пластинами, допускается чистота обработки твёрдого сплава $R_a = 2,5$ мкм. После электровзрывной обработки по низкоэнергетическому режиму она составляет 1,36 мкм, а по высокоэнергетическому – 0,87 мкм (рисунок 5.11, б, в). Сглаживание рельефа поверхности во

втором случае следует связывать с тем, что конденсированные частицы продуктов взрыва углеграфитовых волокон, в виде сажистых отложений, плохо взаимодействуют с поверхностью и легко удаляются после обработки.

Свойства твёрдого сплава ВК10КС после обработки электровзрывом углеграфитовых волокон по разным энергетическим режимам представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Свойства твёрдого сплава ВК10КС после обработки электровзрывом углерода по разным энергетическим режимам

Режимы обработки	Свойства сплава ВК10КС после ЭВЛ				
	Шеро- хова- тость Ra , мкм	Нанотвёр- дость по- верхности, МПа	Глуби- на трека износа, мкм	Площадь сечения трека из- носа, мкм ²	Коэффи- циент трения, μ
Низкоэнергетический режим	1,36	17000	16,9	2143	-
Высокоэнергетический режим	0,87	20000	11,7	1495	0,24
Исходное состояние	1,32	12000	58,0	12921	0,41

Известно, что обработка поверхности твёрдых сплавов группы ВК концентрированными потоками энергии, к которым относятся импульсные плазменные струи, используемые при ЭВЛ, приводят к измельчению карбида вольфрама более, чем на порядок [235]. Так, после электронно-пучковой обработки на установке «СОЛО», которая характеризуется теми же параметрами теплового воздействия на поверхность (время импульса 200 мкс, поглощаемая плотность мощности 2,5 ГВт/м²) что и ЭВЛ, было установлено, что средний размер карбида вольфрама в сплаве после обработки уменьшается до 130 ± 8 нм [235]. Кроме того, в данной работе, также как и в настоящей, было установлено образование новых фаз, как: W_2C и $W_{1-x}C$. Как правило, они располагаются вдоль границ, разделяющих кристаллы исходного карбида вольфрама и кобаль-

товую связку. Размеры вновь образованных частиц изменяются в пределах от 30 до 80 нм. Это позволяет предположить, что и при обработке ЭВЛ происходит наноструктурирование поверхности, приводящее к её упрочнению.

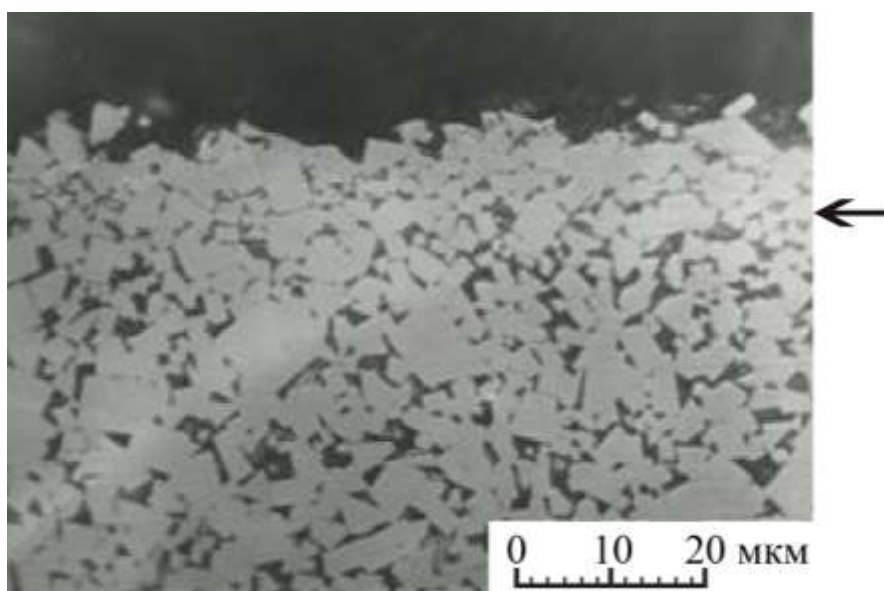
Изучение структуры и свойств твёрдого сплава ВК10КС после обработки электровзрывом углеграфитовых волокон позволяет заключить, что обработка сплава в высокоэнергетическом режиме, связанная с оплавлением его поверхности, является предпочтительнее, так как улучшается структура и свойства сплава после обработки.

5.2 Исследование структуры и свойств упрочнённой алюминием поверхности твёрдого сплава ВК10КС после электровзрывной обработки

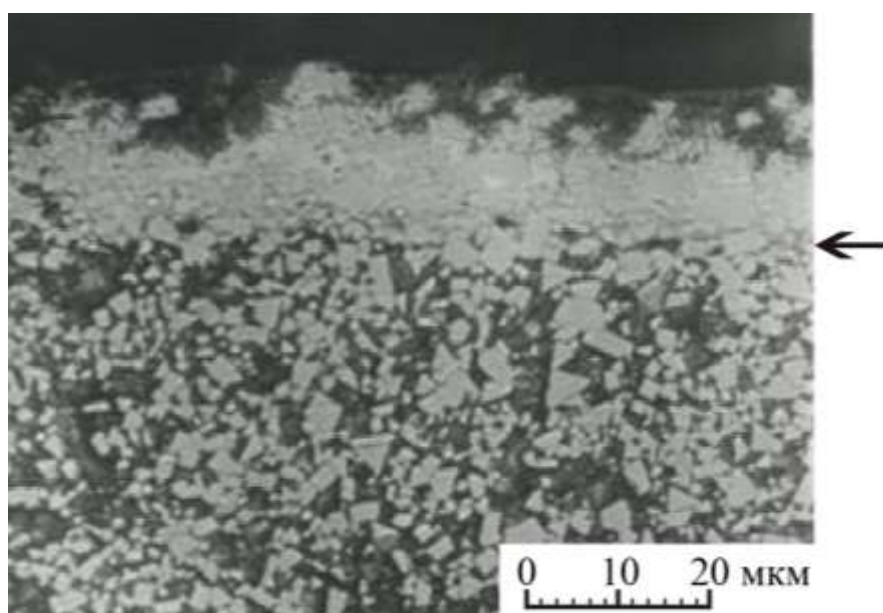
В настоящей работе на поверхности твёрдого сплава ВК10КС были получены упрочнённые слои с помощью импульсных плазменных струй, сформированных при электрическом взрыве алюминиевой фольги по аналогичным режимам, описанным ранее. Использовалась алюминиевая фольга толщиной 20 мкм, диаметром 50 мм и массой 40 мг из расчёта на 15 см^2 обрабатываемой поверхности.

Представляет интерес исследование особенностей структурного состояния и свойств данных слоёв [248, 324, 325].

Металлографические исследования поперечных шлифов после обработки электровзрывом алюминиевой фольги в низкоэнергетическом режиме (рисунок 5.12, а) показали, что при обработке твёрдосплавных пластин образуется изменённый по химическому составу ($88,56 \% \text{ W}$; $6,89 \% \text{ Al}$; $3,76 \% \text{ O}_2$; $3,44 \% \text{ C}$) поверхностный слой толщиной $10 \div 15 \text{ мкм}$ с уменьшенными размерами частиц карбидов вольфрама до $3 \div 4 \text{ мкм}$ по сравнению с встречающимися в исходном состоянии размерами $6 \div 7 \text{ мкм}$.



а



б

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.12 – Микроструктура сплава ВК10КС после обработки электровзрывом алюминия (стрелкой указаны границы упрочнённой зоны и основы)

При обработке твёрдого сплава электровзрывом алюминиевой фольги в высокоэнергетическом режиме при поглощаемой плотности мощности $6,0 \text{ ГВт/м}^2$ формируется поверхностный слой с химическим составом $84,11 \% \text{W}$; $6,89 \% \text{Al}$; $6,11 \% \text{O}_2$; $2,89 \% \text{C}$ и толщиной $20 \div 25 \text{ мкм}$, плавно переходящий в основу твёрдого сплава без образования микротрещин на границе зоны поверхно-

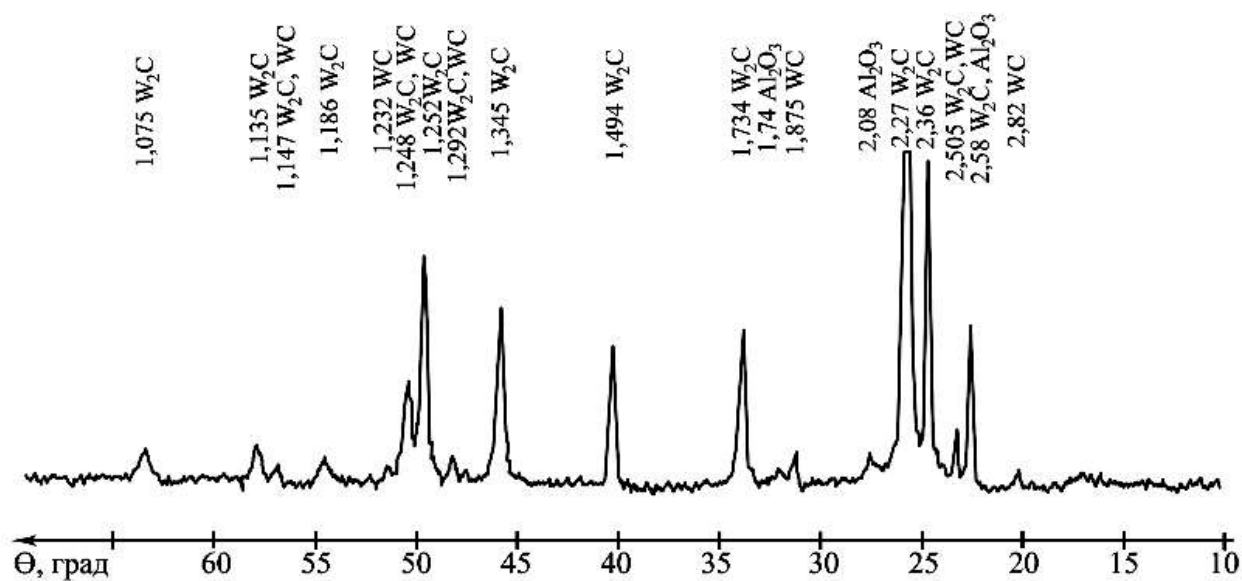
стного легирования и основы (рисунок 5.12, б). Уменьшение размеров карбидов вольфрама в поверхностной зоне происходит до $1,0 \div 1,5$ мкм.

Рентгенофазовый анализ показал, что обработка поверхности твёрдого сплава по низкоэнергетическому режиму приводит к качественному изменению её фазового состава – наряду с имеющимся монокарбидом вольфрама WC (17 %), образуется карбид дивольфрама W_2C (75 %) и небольшое количество оксида $\alpha-Al_2O_3$ (8 %). С увеличением поглощаемой плотности мощности до $6,0$ ГВт/м² (высокоэнергетический режим) на поверхности обработанного сплава формируется небольшое количество монокарида вольфрама (7 %), бóльшее количество оксида $\alpha-Al_2O_3$ (13 %), чем в предыдущем случае, а также увеличивается количество карбида дивольфрама W_2C (80 %) (рисунок 5.13).

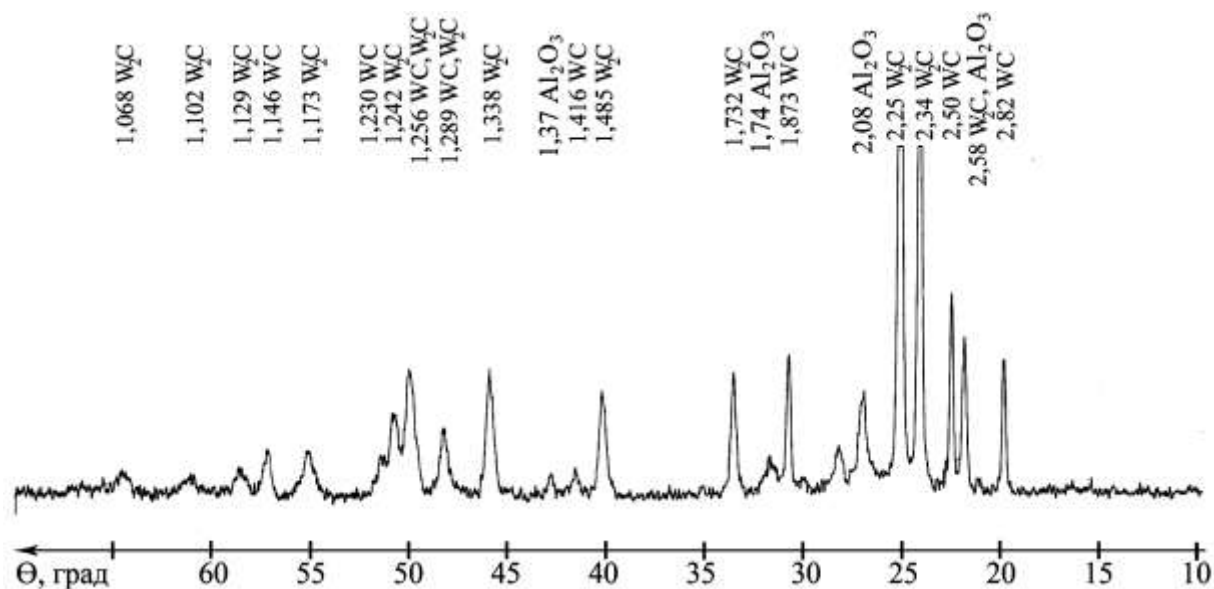
Механизм формирования поверхностных слоёв после обработки электро-взрывом алюминиевой фольги в низко- и высокоэнергетическом режиме (рисунок 5. 14) можно объяснить, исходя из следующего: при низкоэнергетическом воздействии на поверхность твёрдого сплава ВК10КС, когда не происходило оплавления этого сплава, либо оно было очень незначительным, на облучаемой поверхности формировалось покрытие, образованное конденсированными частицами продуктов взрыва – алюминия. Обладая большим сродством с кислородом, алюминий соединялся с ним, образуя оксид алюминия $\alpha-Al_2O_3$ в виде мелкодисперсных частиц.

Эти частицы располагаются в верхней части упрочнённого слоя твёрдого сплава, поскольку плотность оксида алюминия ($\rho = 3,99$ г/см³) приблизительно в 4 раза меньше плотности монокарида вольфрама $\alpha-WC$ ($\rho = 15,6$ г/см³) и в 4,5 раза меньше плотности карбида дивольфрама W_2C ($\rho = 17,37$ г/см³). В поверхностном слое и чуть ниже располагался слой, состоящий из карбида дивольфрама W_2C и монокарида вольфрама, частицы которых в процессе кристаллизации после обработки уменьшались в размерах. Исходя из диаграммы состояния системы $W-C$ [249] (рисунок 2.7), при низкоэнергетической обработке концентрация углерода становилась меньше 50 ат. % из-за легирования расплава алюминием в местах расположения частиц карбида вольфрама и нарушения сте-

хиометрического соотношения при низко развитом конвективном перемешивании, поэтому фазовый состав определялся смесью $WC + W_2C$.



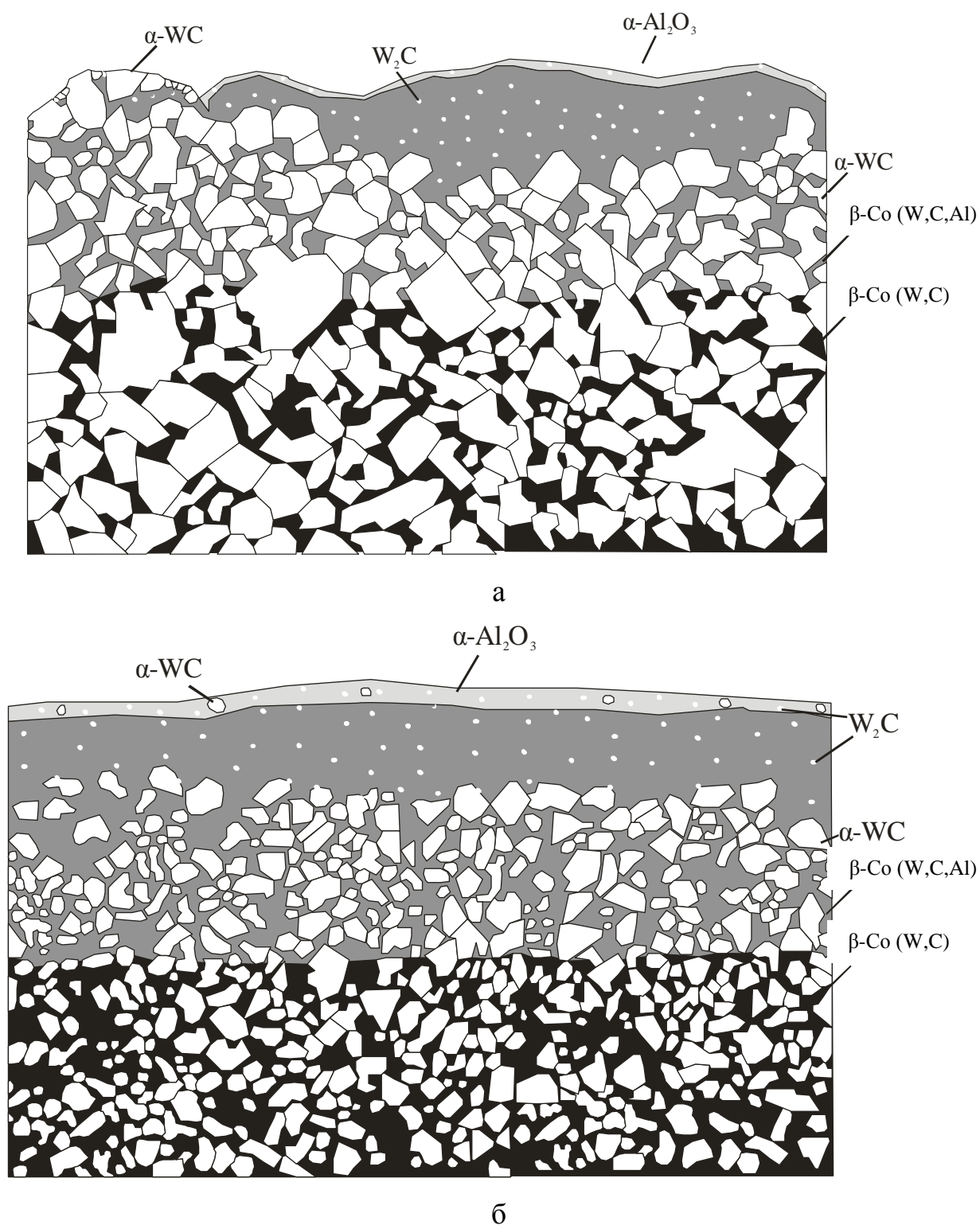
а



б

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.13 – Фрагменты дифрактограмм сплава ВК10КС после обработки поверхности электровзрывом алюминия



а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.14 – Схема формирования упрочнённых слоёв после обработки электровзрывом алюминия

Обработка в высокоэнергетическом режиме приводила к интенсивному перемешиванию образующегося на поверхности расплава, ещё большему на-

рушению стехиометрического соотношения между вольфрамом и углеродом и, как следствие этого, образованию большего количества карбида дивольфрама. При высокоэнергетическом воздействии на поверхности сплава ВК10КС так же, как и в предыдущем случае, формируется оксид $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, но, согласно рентгенофазовому и металлографическому анализу, больше по количеству. Присутствие в поверхностном слое алюминия (6,89 %) подтверждают данные растровой электронной микроскопии (рисунок 5.15).

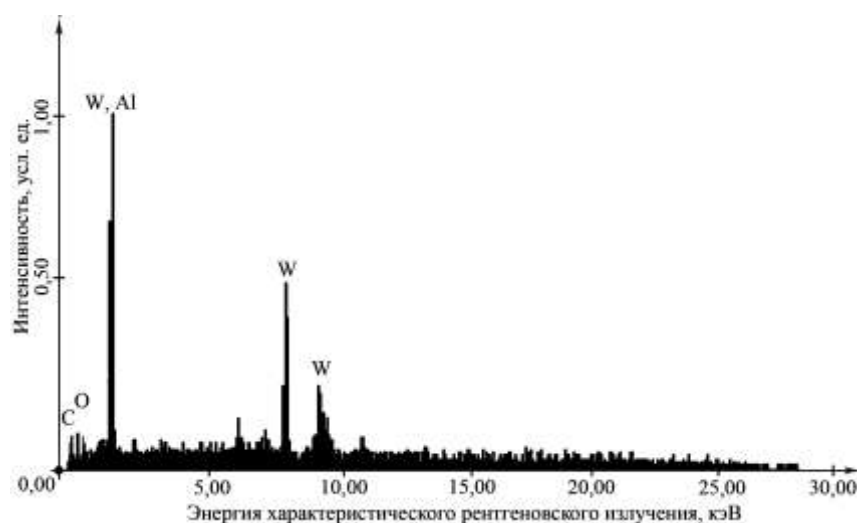
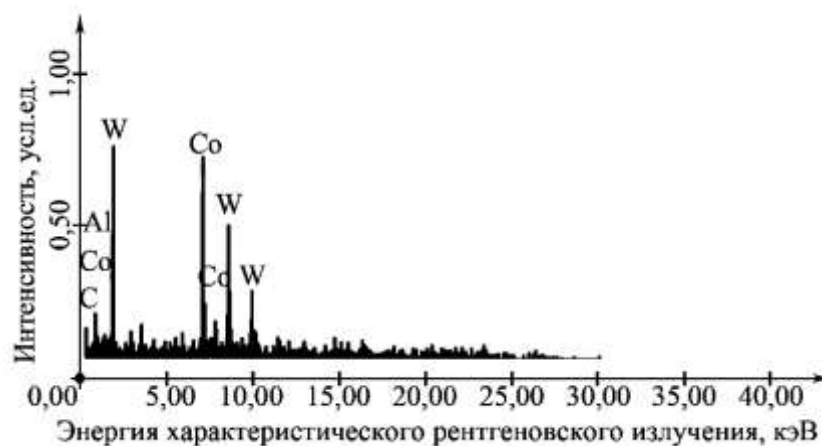


Рисунок 5.15 – Элементный состав поверхностного слоя сплава ВК10КС после легирования электровзрывом алюминия (высокоэнергетический режим)

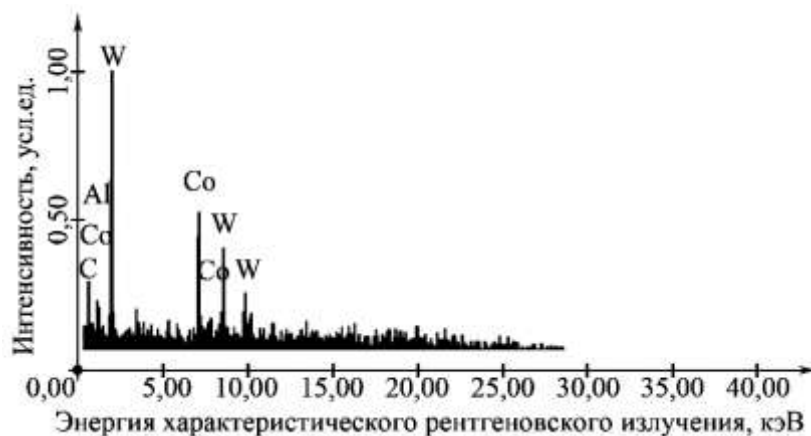
Помимо образующегося оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) на поверхности твёрдого сплава, алюминий также легирует кобальтовую связующую. Данные растровой электронной микроскопии (рисунок 5.16) показали, что при использовании высокоэнергетического режима в кобальтовой связке упрочнённого слоя растворилось 0,14 % алюминия, а при низкоэнергетическом режиме – 0,12 %. По мнению японских учёных добавки до 1,5 % алюминия в кобальтовую связку значительно повышает твёрдость, износостойкость и прочность при изгибе [2].

Более тонкое исследование структуры сплава ВК10КС после ЭВЛ алюминием на расстоянии 20 мкм от поверхности выявило наличие деформационных полос на карбидных зёрнах на образцах, обработанных по низкоэнергети-

ческому режиму (рисунок 5.17, а). Обработка в высокоэнергетическом режиме усиливает вышеописанный эффект (рисунок 5.17, б).



а

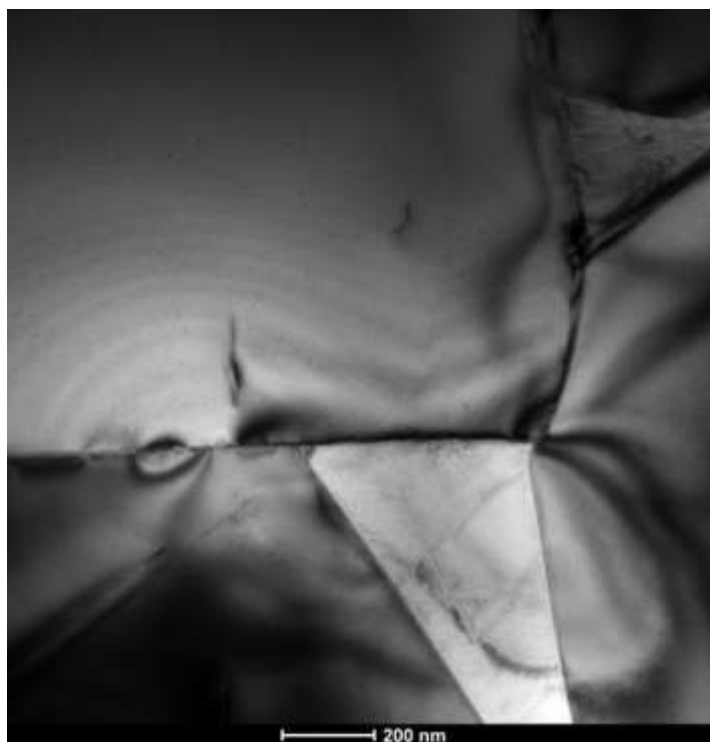


б

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.16 – Элементный состав кобальтовой связующей в поверхностном слое сплава ВК10КС после легирования электровзрывом алюминия

Наноиндентирование показало (рисунок 5.18) увеличение твёрдости, измеренной со стороны облучённой поверхности, до значений 17500 МПа после обработки по низкоэнергетическому режиму и 23500 МПа – по высокоэнергетическому режиму. При этом полученные значения превосходят нанотвёрдость образцов в исходном состоянии в $1,5 \div 2$ раза.



а

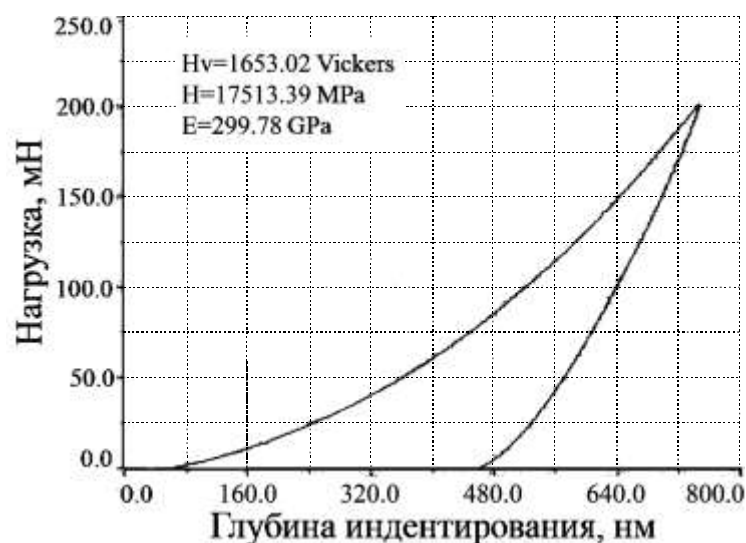


б

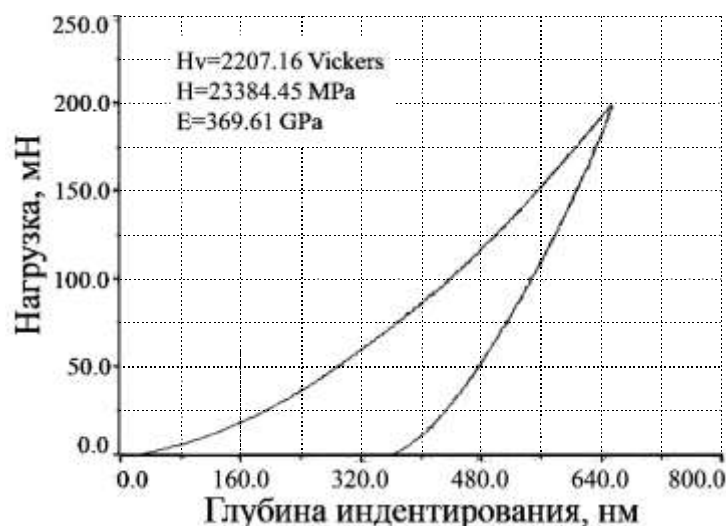
а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.17 – Структура сплава BK10КС после электровзрывной обработки
алюминием на расстоянии 20 мкм от поверхности

Трибологические испытания проводились на установке «*PC-Operated High Temperature Tribometer*» при комнатной температуре. Износ образцов определялся путем измерения глубины и площади трека после испытаний, образованного в результате действия неподвижного алмазного индентора на вращающийся образец при нагрузке 3 Н, числе оборотов 4000, линейной скорости движения 2,5 см/с. Аналогичные испытания проводились на исходных образцах при таких же параметрах.



а

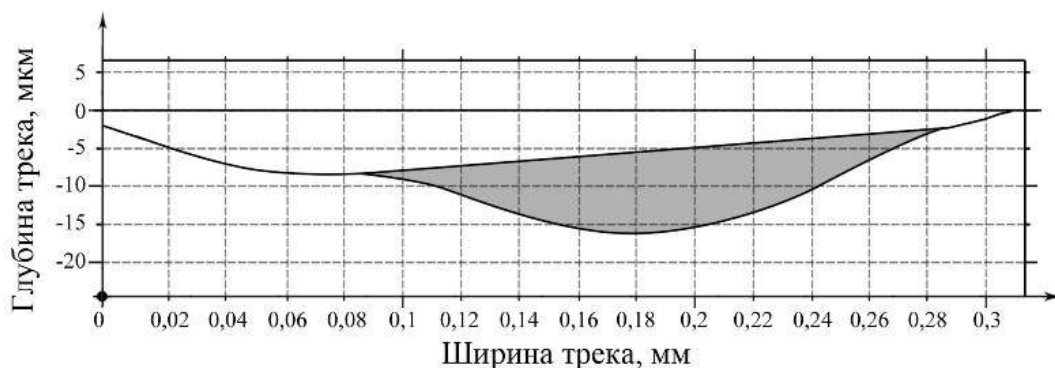


б

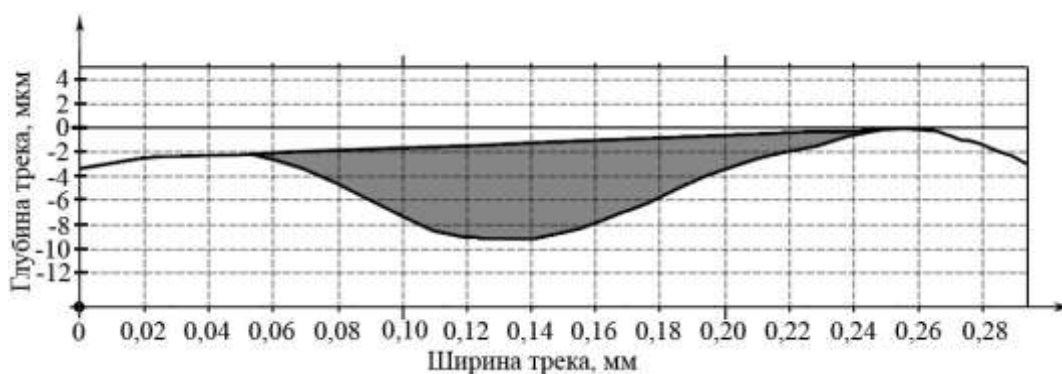
а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.18 – Кривые нагрузки – разгрузки наноиндентирования на сплаве ВК10КС после обработки электровзрывом алюминия

Износ образцов показал (рисунок 5.19), что глубина трека после обработки образцов в низкоэнергетическом режиме составляет 11,0 мкм, после высокоэнергетического режима – 9,02 мкм, а у исходного образца – 58 мкм.



а



б

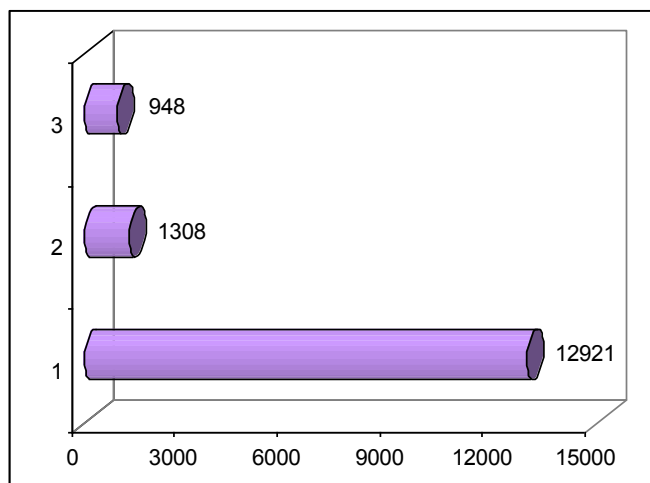
а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.19 – Профиль и сечение трека износа образцов после обработки электровзрывом алюминия (цветом показана площадь сечения трека)

Площадь сечения трека изношенных образцов в низко- и высокоэнергетическом режимах, а также исходного образца составляет 1308 мкм², 948 мкм² и 12921 мкм² соответственно (рисунок 5.20). Увеличение износостойкости твёрдого сплава ВК10КС после обработки электровзрывом алюминиевой фольги связано с формированием на поверхности новых фаз – W_2C и Al_2O_3 с меньшими размерами и с высокой твёрдостью.

Максимальное упрочнение поверхности твёрдого сплава достигнуто после электровзрыва алюминиевой фольги по высокоэнергетическому режиму, поэтому коэффициент трения (μ) определялся только после данной обработки,

его значения после приработки устанавливается на значении 0,22 (рисунок 5.21).



Площадь поперечного сечения канавки износа, мкм²

1 – исходное состояние; 2 – обработка электровзрывом алюминия в низкоэнергетическом режиме; 3 – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.20 – Износостойкость сплава ВК10КС

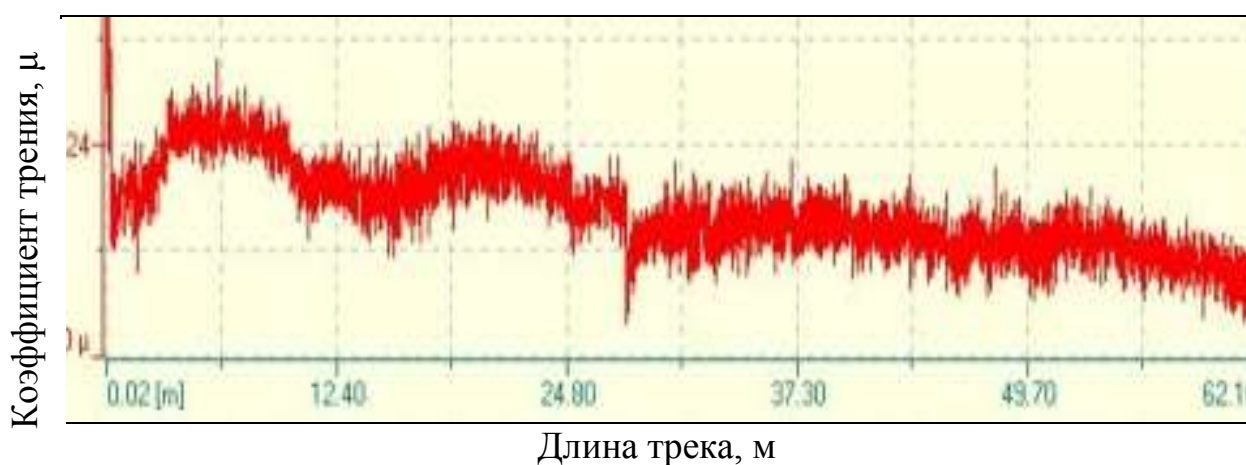
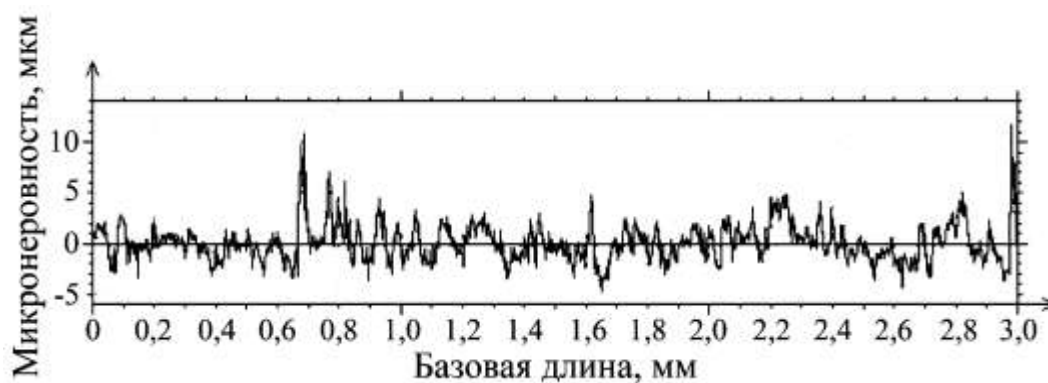


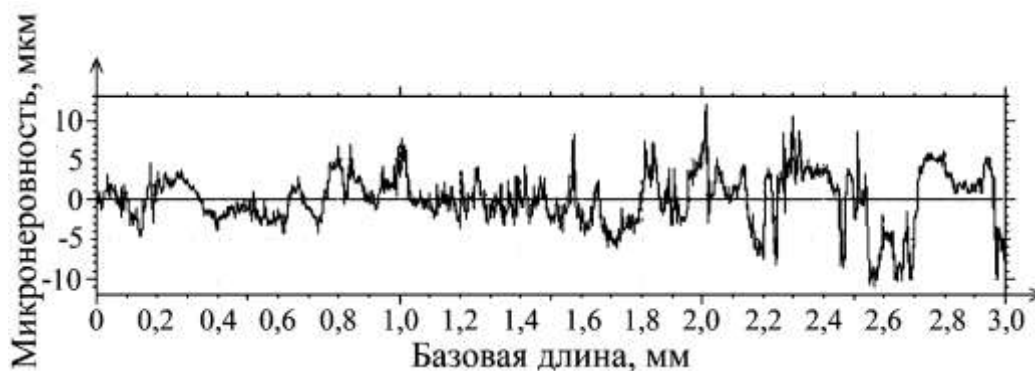
Рисунок 5.21 – Фрагмент интерфейса программы для определения коэффициента трения (μ) сплава ВК10КС после обработки электровзрывом алюминия в высокоэнергетическом режиме

Профилометрические исследования показали, что ЭВЛ фактически сохраняет качество поверхности образцов. Шероховатость поверхности исходного образца составляет $R_a = 1,32$ мкм. После электровзрывной обработки по низкоэнергетическому режиму она составляет 1,34 мкм, а по высокоэнергетиче-

скому – 1,73 мкм (рисунок 5.22). Увеличение шероховатости при обработке электровзрывом алюминиевых фольг можно связывать с тем, что на облучаемой поверхности формируется покрытие, образованное конденсированными частицами продуктов взрыва [235]. При конденсации на поверхности отдельных капель продуктов взрыва алюминиевой фольги из тыла струи они деформируются и растекаются на ней, формируя новый рельеф.



а



б

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.22 – Микрогеометрия сплава ВК10КС после обработки электровзрывом алюминия

В таблице 5.2 представлены полученные результаты исследований твёрдого сплава ВК10КС после обработки электровзрывом алюминия по низко- и высокоэнергетическому режиму.

Авторы работы [251], проводя импульсно-плазменную обработку поверхностного слоя изделия из твёрдого сплава $WC + 20\% Co$ по аналогичным

параметрам энергетического воздействия на поверхность, выявили уменьшение размеров карбидов на $10 \div 20 \%$, дополнительное легирование кобальтовой связующей, за счёт чего возникают внутренние напряжения сжатия до 800 МПа, которые увеличивают работоспособность материала. Следует предположить, что аналогичные явления могут происходить и при электровзрывном легировании поверхностного слоя сплава ВК10КС.

Таблица 5.2 – Свойства твёрдого сплава ВК10КС после обработки электровзрывом алюминия по разным энергетическим режимам

Режимы обработки	Свойства сплава ВК10КС после ЭВЛ				
	Шероховатость Ra , мкм	Нанотвёрдость поверхности, МПа	Глубина трека износа, мкм	Площадь сечения трека износа, мкм ²	Коэффициент трения, μ
Низкоэнергетический режим	1,34	17500	11,0	1308	–
Высокоэнергетический режим	1,73	23500	9,02	948	0,22
Исходное состояние	1,32	12000	58,0	12921	0,41

Таким образом, исследование структуры и свойств образцов твёрдого сплава ВК10КС после электровзрывного легирования алюминиевой фольги показали, что обработка в высокоэнергетическом режиме, связанная с оплавлением облучаемой поверхности, является предпочтительнее. При её применении незначительно увеличивается шероховатость поверхности по сравнению с исходной, сохраняя её в пределах технических требований. Упрочнение облучённой поверхности до 23500 МПа достигается на глубине до $20 \div 25$ мкм вследствие измельчения размера частиц карбидов вольфрама и замены его типа на W_2C , а также формирования на поверхности очень твёрдого оксида алюминия $\alpha-Al_2O_3$.

5.3 Исследование структуры и свойств упрочнённой титаном поверхности твёрдого сплава ВК10КС после электровзрывной обработки

Ранее было показано [322 – 325], что обработка сплава ВК10КС электровзрывом углеграфитовых волокон и алюминиевой фольги позволяет повысить твердость и износостойкость его поверхности. В работе [87] показана возможность формирования на поверхности твёрдых сплавов карбидных, боридных и интерметаллидных покрытий методом диффузионного легирования. При этом максимальную стойкость выявили твёрдые сплавы с покрытиями на основе карбида титана.

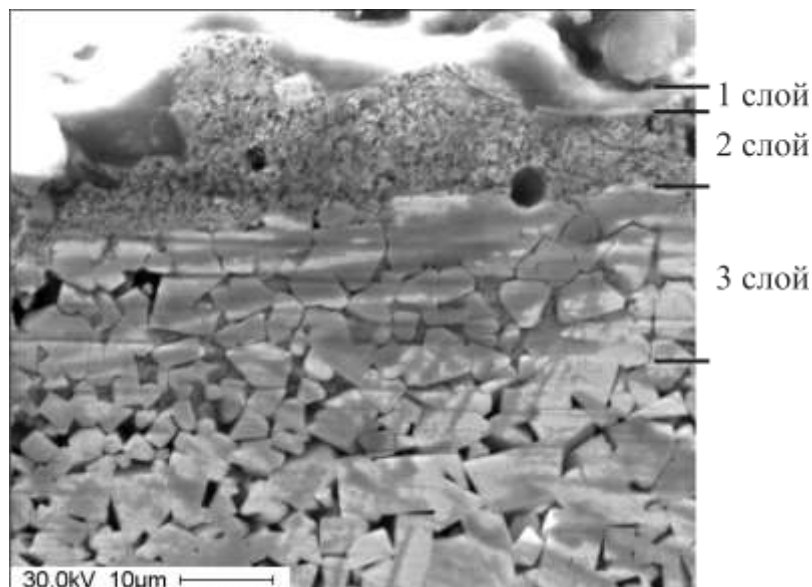
В рамках настоящей работы на твёрдом сплаве ВК10КС были получены упрочнённые поверхностные слои после обработки электровзрывом титановой фольги [261, 274, 326]. Поскольку титан обладает большим сродством с углеродом, чем вольфрам, можно ожидать, что при такой обработке в поверхностном слое твердого сплава будет образовываться новая упрочняющая фаза на основе карбида титана.

Обработка поверхности твёрдого сплава ВК10КС электровзрывом титановой фольги производилась в низко- и высокоэнергетическом режиме. Использовалась титановая фольга из ВТ1-00 толщиной 25 мкм, диаметром 50 мм и массой 40 мг из расчёта 15 см² обрабатываемой поверхности.

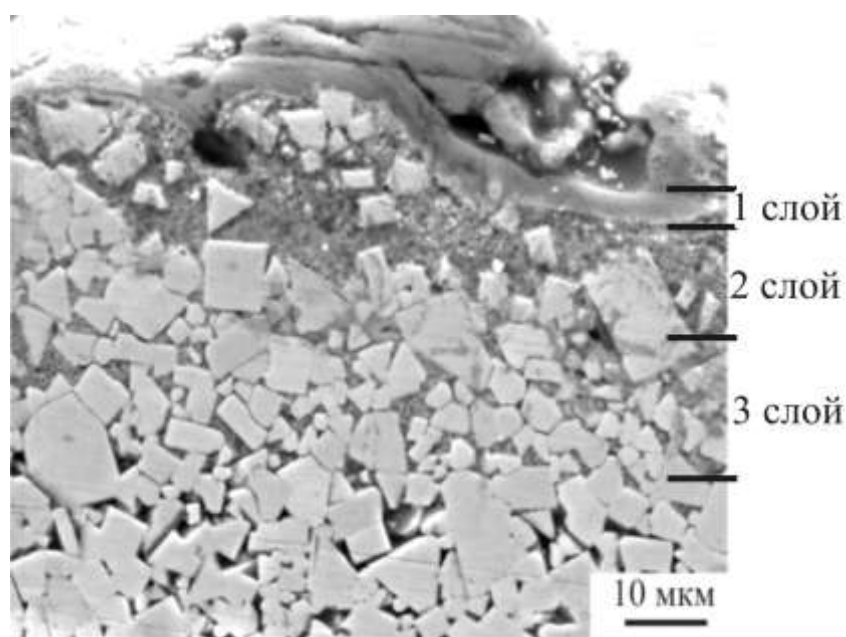
Исследование особенностей структуры после обработок осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа «*Philips SEM 515*» и просвечивающего электронного микроскопа марки *Tecnai 20 G2 TWIN* фирмы *FEI* (Нидерланды) с ускоряющим напряжением 200 кВ).

Сканирующая электронная микроскопия поперечных шлифов показала (рисунок 5.23, а), что обработка поверхности твёрдого сплава в низкоэнергетическом режиме приводит к локальному образованию плохо травящегося слоя 1 толщиной 1 мкм с химическим составом 22,8 % *Ti*; 62,2 % *W*; 15 % *C*. За ним располагается слой 2 толщиной 10 ÷ 15 мкм (в некоторых местах толщина слоя

достигает $20 \div 25$ мкм) с мелкодисперсной структурой. Под этим слоем располагается слой 3 с изменённой кобальтовой связкой. Изменения связки связаны с её дополнительным легированием.



а



б

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.23 – Микроструктура сплава ВК10КС после обработки
электровзрывом титана

По результатам растровой электронной микроскопии титана в данной связующей составляет 0,04 %; вольфрама – 20,02 %. Далее происходит плавный переход к материалу основы. Общая глубина зоны плазменного воздействия составляет $30 \div 40$ мкм.

При использовании высокоэнергетического режима обработки на облучаемой поверхности формируется плохо травящийся сплошной слой 1 толщиной $3 \div 4$ мкм, химический состав которого представлен элементами: 79,7 % Ti ; 7,6 % W ; 12,7% C , а фазовый состав – 64 % $(Ti, W)C$; 16 % TiC ; 11 % WC ; 9 % W_2C (рисунок 5.23, б). Под верхним слоем располагается слой 2 с мелкодисперсной структурой. Под слоем 2 располагается слой 3, в котором изменения структуры затрагивают только легкоплавкую кобальтовую связку и проявляются в уменьшении исходной пористости. Переход к материалу основы в слое 3 происходит без образования микротрещин. Общая глубина зоны плазменного воздействия составляет $40 \div 50$ мкм.

Рентгенофазовый анализ показал (рисунок 5.24), что при низкоэнергетическом режиме обработки наряду с монокарбидом вольфрама WC (37 %) в зоне легирования формируется карбид $(Ti, W)C$ (35 %) и карбид дивольфрама W_2C (28 %).

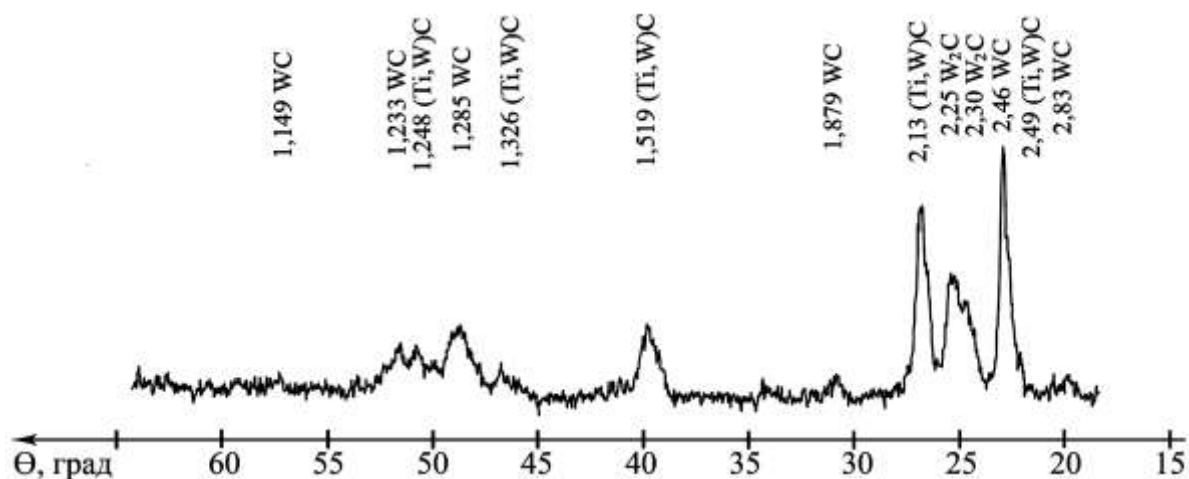
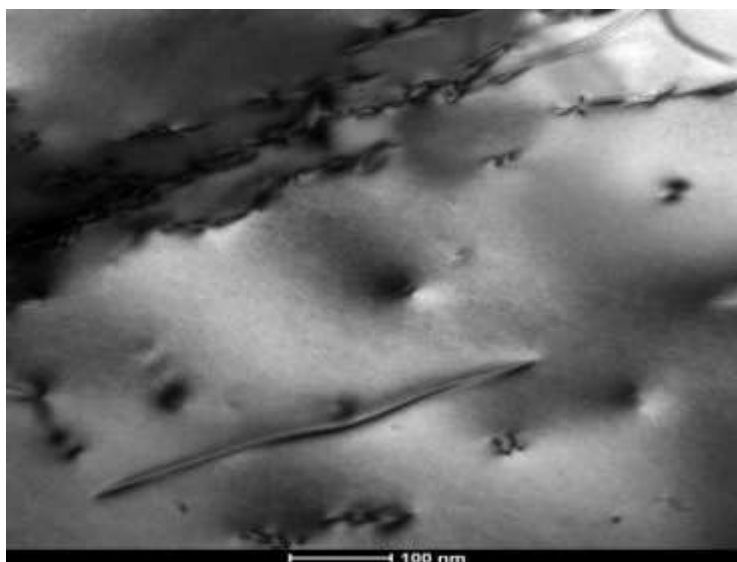


Рисунок 5.24 – Фрагмент дифрактограммы сплава ВК10КС после обработки электровзрывом титана в низкоэнергетическом режиме

Просвечивающей электронной микроскопией (рисунок 5.25) на образцах, обработанных по низкоэнергетическому режиму, выявлены плоские скопления дислокаций. При обработке твёрдосплавных пластин в высокоэнергетическом режиме помимо выстроенных дислокаций на некоторых карбидах наблюдаются ячеистая дислокационная структура.



а



б

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

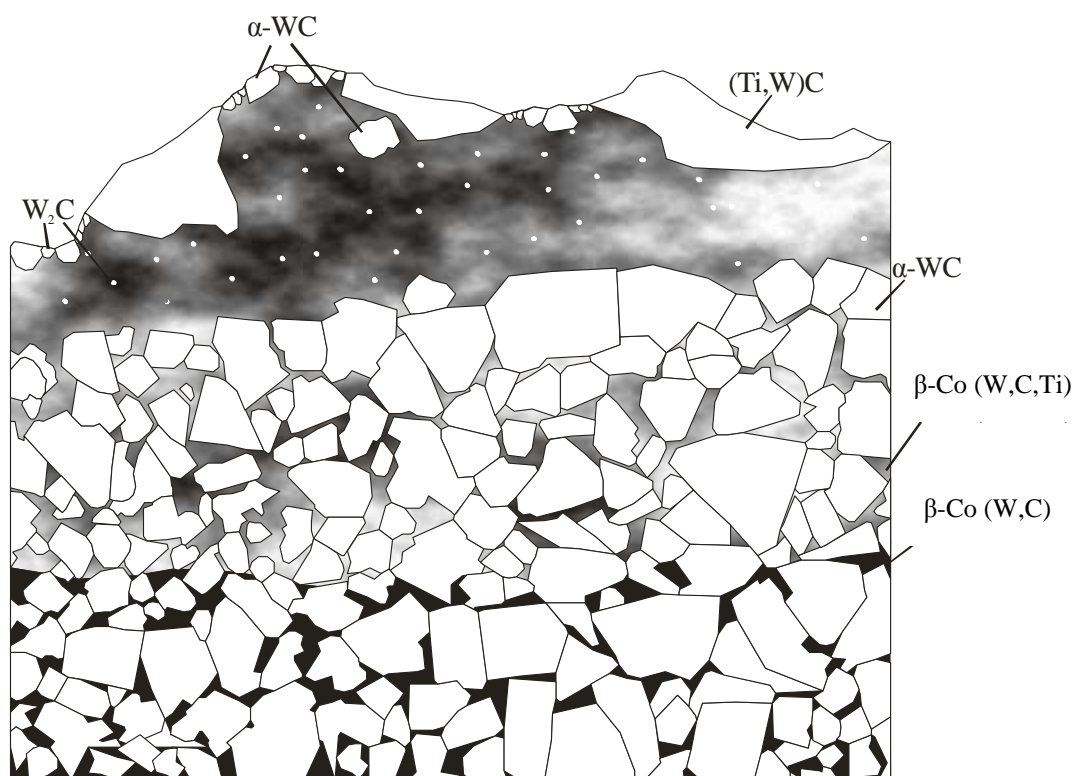
Рисунок 5.25 – Структура поверхностного слоя сплава ВК10КС после электровзрывной обработки титаном

Схемы формирования упрочнённого поверхностного слоя на сплаве ВК10КС после обработки электровзрывом титана в низко- и высокоэнергетическом режиме (рисунок 5.26) можно объяснить, исходя из следующих данных.

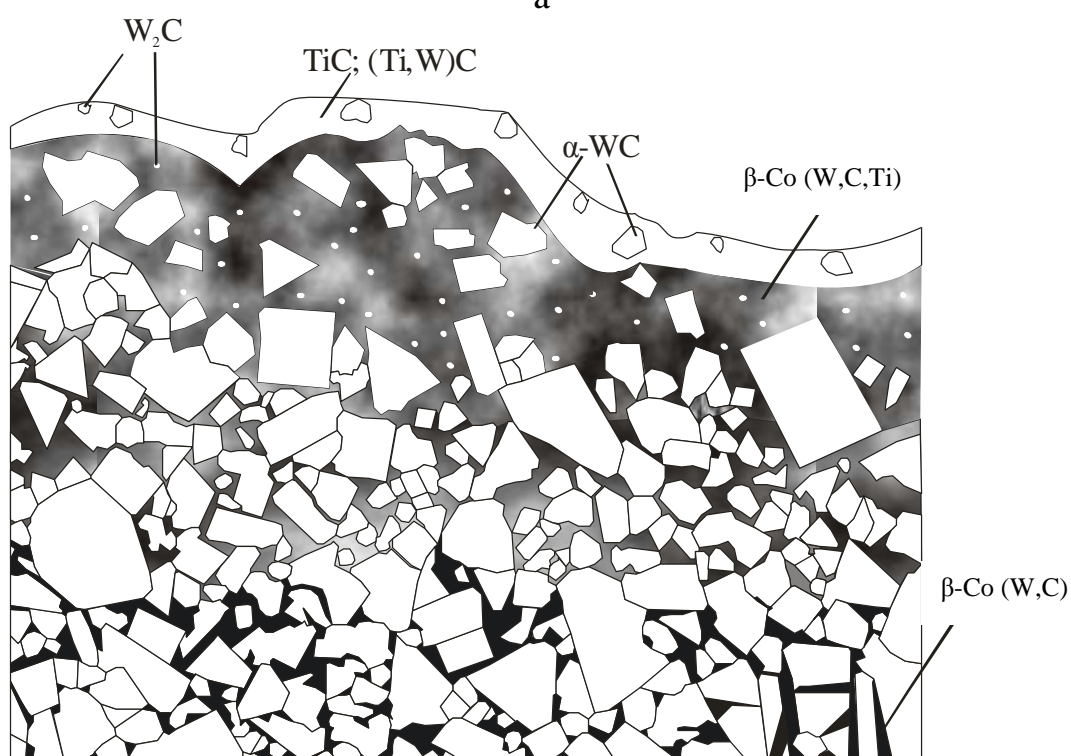
Основываясь на результатах сканирующей электронной микроскопии (рисунок 5.23), рентгенофазового анализа (рисунок 5.24, 5.28,) и растровой электронной микроскопии (рисунок 5.27), установлено, что первый слой состоит из монокарбида титана TiC , карбида $(Ti, W)C$ и небольшого количества W_2C и WC .

Механизм его формирования заключается в следующем. Поскольку плотность титана примерно в три раза ниже плотности твердого сплава [327], при взаимодействии с расплавленной поверхностью конденсированных частиц продуктов взрыва титановой фольги они не проникают в расплав глубоко, и вблизи поверхности формируется слой с высокой концентрацией титана. Титан является сильным карбидообразующим элементом, поэтому, соединяясь с углеродом из расплава, приводит к образованию фаз TiC и $(Ti, W)C$.

Предпочтительное формирование в поверхностном слое карбидов титана TiC и $(Ti, W)C$ вместо карбидов вольфрама после легирования электровзрывом титановой фольги можно объяснить прочностью связи между атомами титана и углерода с позиции электронного строения d и s -подуровней титана. По Полингу [328] для переходных $3d$ -элементов, к которым относится титан, увеличение числа неспаренных электронов от скандия до хрома способствует образованию химических связей как между атомами металла в его кристаллической решётке, так и с другими элементами. Титан восприимчив к приобретению электронов от других источников. Таким источником – донором электронов становятся атомы углерода, имеющие четыре неспаренных электрона в возбуждённом состоянии.



а



б

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.26 – Схема формирования упрочнённых слоёв сплава ВК10КС после обработки электровзрывом титана

Вольфрам ($5d^4 6s^2 \leftrightarrow 5d^5 6s^1$) является электронным аналогом хрома ($3d^5 4s^1$). Состояния, в которых d - подуровень заполнен наполовину, отличаются повышенной устойчивостью, поэтому прочность связей таких элементов с другими атомами уменьшается. Так, стандартная энергия Гиббса образования карбида титана составляет: $\Delta_f G^\circ(\text{TiC}, \text{к}; 298,5 \text{ К}) = -205,73 \text{ кДж/моль}$, а для карбида вольфрама она в 5 раз меньше по абсолютной величине: $\Delta_f G^\circ(\text{WC}, \text{к}; 298,15 \text{ К}) = -39,49 \text{ кДж/моль}$ [329].

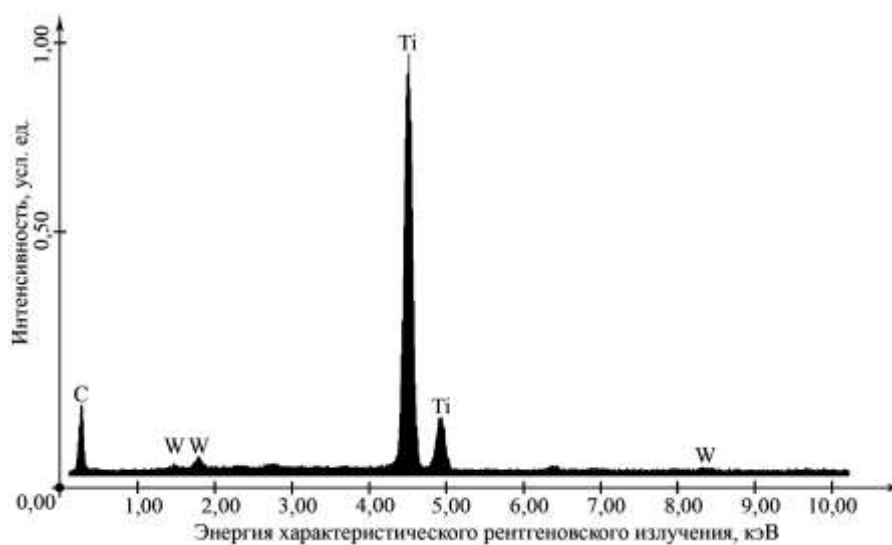


Рисунок 5.27 – Элементный состав поверхностного слоя сплава ВК10КС после обработки электровзрывом титана в высокоэнергетическом режиме

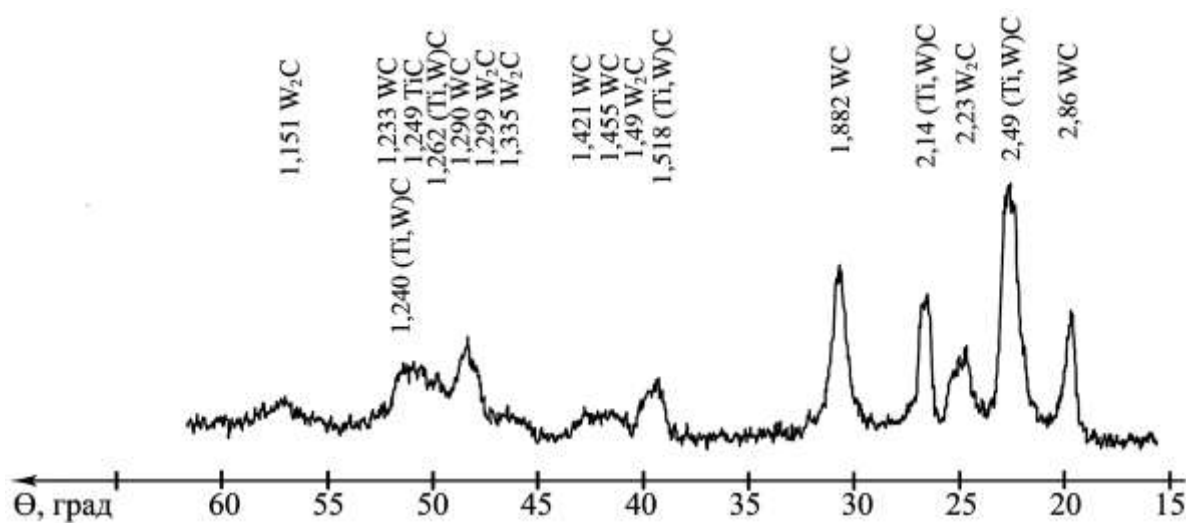


Рисунок 5.28 – Фрагменты дифрактограммы сплава ВК10КС после обработки электровзрывом титана в высокоэнергетическом режиме

Во втором приповерхностном слое из-за недостатка углерода, который оказался необходим для формирования карбида титана при осаждении капельной компоненты на поверхность продуктов взрыва титановой фольги, вследствие нарушения стехиометрического равновесия между вольфрамом и углеродом на стадии кристаллизации формируется карбид дивольфрама W_2C [249]. В этом слое наблюдаются также отдельные частицы WC с исходными размерами. Очевидно, эти частицы выносятся из глубины расплава конвективными потоками, возникающими при развитии сдвиговой неустойчивости Кельвина-Гельмгольца [235].

В слое 3 произошли видимые изменения в кобальтовой связующей, связанные с дополнительным её легированием во время расплавления поверхностного слоя при импульсной плазменной обработке, и образованием деформационных полос, дислокаций, а также выделившихся карбидов вольфрама из пересыщенного кобальтового твёрдого раствора (рисунок 5.29, 5.31). Рентгеноспектральный микроанализ кобальтовой связующей на расстоянии $20 \div 25$ мкм от поверхности облучения в высокоэнергетическом режиме (рисунок 5.30) показывает её дополнительное легирование вольфрамом в количестве 25,6 % (по сравнению с исходным содержанием 10,37 %). Согласно данным [2] концентрация вольфрама в кобальте примерно в 30 раз превышает концентрацию титана, что не противоречит данным диаграммы $Co - Ti$ [176]. В результате исследований кобальтовой связующей после электровзрывной обработки титаном в высокоэнергетическом режиме установлена низкая растворимость титана в количестве 0,2 % (рисунок 5.30).

По мнению М.Г. Лошака [49] с повышением содержания легирующих элементов в кобальтовой связке растёт её твёрдость, а также увеличивается предел прочности при растяжении. Всё это способствует стабилизации кобальтовой связующей и повышению эксплуатационной стойкости твёрдого сплава.

Профилометрические исследования показали, что шероховатость поверхности исходных образцов составляет $Ra = 1,32$ мкм. ЭВЛ титаном приводит к

незначительному увеличению шероховатости поверхности, сохраняя её в пределах технических требований ($Ra = 2,5$ мкм) – Ra составляет 1,54 и 1,98 мкм после электровзрывной обработки по низко- и высокоэнергетическому режиму соответственно. Увеличение шероховатости после ЭВЛ можно связывать с тем, что на облучаемой поверхности формируется покрытие, образованное конденсированными частицами продуктов взрыва титановой фольги, которые, располагаясь в тылу струи, достигают облучаемой поверхности уже на стадии ее кристаллизации [235]. При конденсации на поверхности отдельных капель продуктов взрыва фольги они растекаются на ней и формируют новый рельеф.



Рисунок 5.29 – Структура сплава ВК10КС после электровзрывной обработки титаном на расстоянии 20 мкм от поверхности

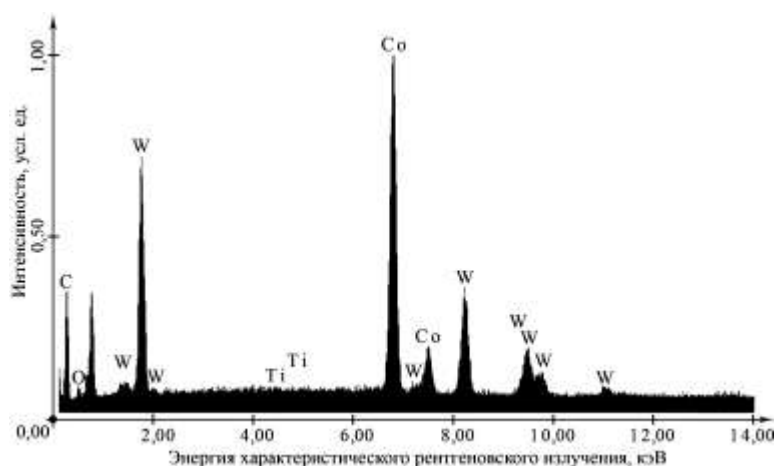


Рисунок 5.30 – Элементный состав кобальтовой связующей сплава ВК10КС на расстоянии 25 мкм от поверхностной обработки электровзрывом титана в высокоэнергетическом режиме



Рисунок 5.31 – Электроннограмма от участка кристалла карбида дивольфрама в кобальтовой связующей; ориентировка [101]

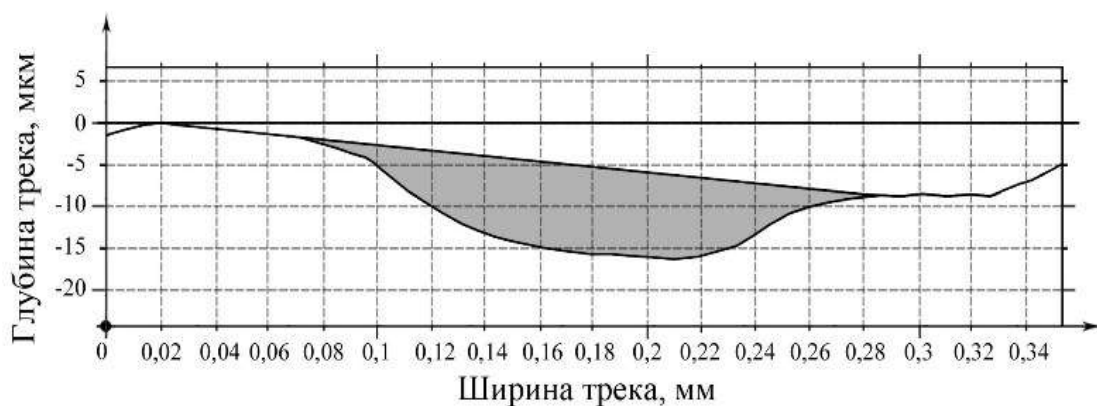
Наноиндентирование показало увеличение твёрдости, измеренной со стороны облучённой поверхности, до значений 20750 и 25000 МПа после обработки в низко- и высокоэнергетическом режиме соответственно. При этом полученные значения превосходят нанотвёрдость образцов в исходном состоянии в $2,0 \div 2,5$ раза.

Трибологические испытания, проводимые на установке «*PC-Operated High Temperature Tribometer*» при комнатной температуре и использовании неподвижного алмазного индентора на вращающийся образец при нагрузке 3 Н, числе оборотов 4000, линейной скорости движения 2,5 см/с, показали, что глубина трека износа исходного образца составляет 58,0 мкм, а после ЭВЛ титаном в низкоэнергетическом режиме – 10,8 мкм, в высокоэнергетическом режиме – 5,4 мкм (рисунок 5.32). При этом площадь трека у исходного образца составляет 12921 мкм², а после обработки твёрдого сплава в низкоэнергетическом режиме – 1449 мкм², в высокоэнергетическом режиме – 243 мкм² (рисунок 5.33).

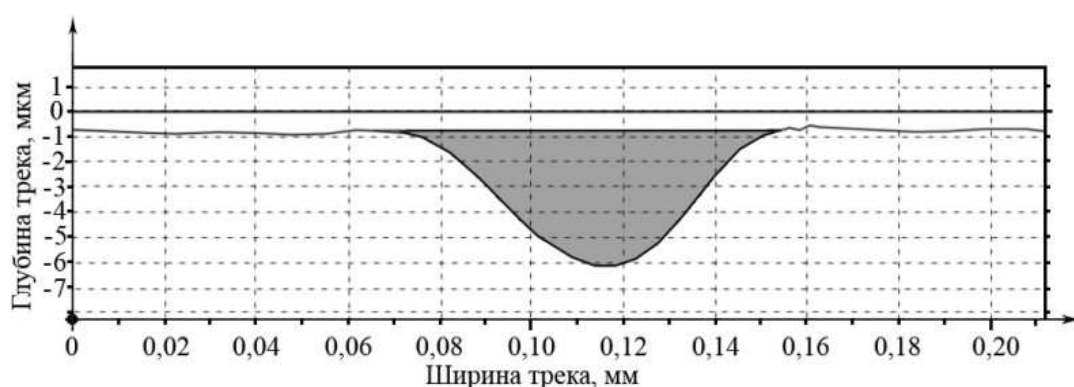
Сопоставление результатов фазового анализа и измерений нанотвердости позволяет заключить, что обработка в высокоэнергетическом режиме является предпочтительней, поэтому коэффициент трения (μ) определялся именно после

данного режима обработки. После приработки образцов коэффициент трения устанавливается на значении 0,14 (рисунок 5.34). Очевидно, что незначительный износ упрочнённых образцов связан с образованием на поверхности твёрдого сплава ВК10КС карбидов типа $(Ti, W)C$ и TiC с высокой твёрдостью, поскольку карбид титана – важный компонент сверхтвёрдых материалов для обработки металлов.

Химические соединения с максимальной энергией связи между атомами, обладающие высокой твёрдостью, должны обеспечить максимальную износостойкость. К таким химическим соединениям относится TiC , ZrC , HfC , хотя они и уступают износостойкости карбидам металлов V группы таблицы Д.И. Менделеева. Это позволяет предположить, что наряду с высокой энергией связи



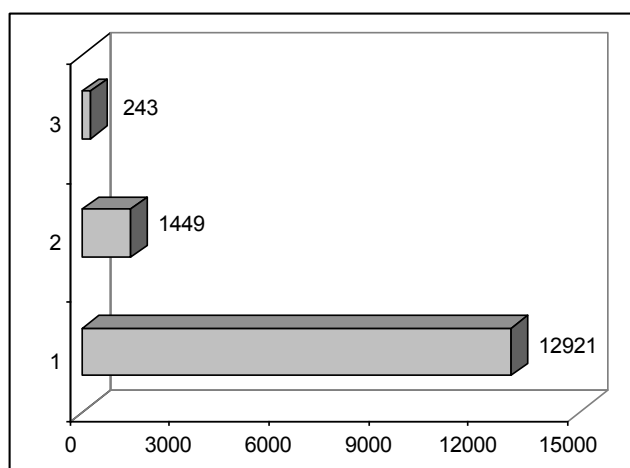
а



б

а – низкоэнергетический режим; б – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.32 – Профили треков износа образцов после электровзрывного легирования титаном



Площадь поперечного сечения канавки износа, мкм²

1 – исходное состояние; 2 – обработка электровзрывом титана в низкоэнергетическом режиме; 3 – высокоэнергетический режим

Рисунок 5.33 – Износостойкость сплава ВК10КС



Коэффициент трения, μ

Длина трека, м

Рисунок 5.34 – Фрагмент интерфейса программы для определения коэффициента трения (μ) сплава ВК10КС после обработки электровзрывом титана в высокоэнергетическом режиме

между атомами на износостойкость влияет запас пластичности режущего материала, приводящей к росту работы, затраченной на пластическую деформацию, необходимую для зарождения и роста трещины до критического размера. Она выше требуемой для хрупкого разрушения. У TiC нет свободных электронов, осуществляющих металлическую связь, так как они задействованы в создании

полярной связи с электронами атомов углерода. Отсюда важнейшее положение физико-химической теории износа: высокая износостойкость химического соединения обеспечивается получением высокой энергии связи между атомами путём участия в соединении полярной связи максимального числа неспаренных электронов, наличием свободных электронов, участвующих в обеспечении металлической связи и повышенного запаса пластичности [2].

Свойства твёрдого сплава ВК10КС после обработки электровзрывом титана по разным энергетическим режимам представлены в сводной таблице 5.3.

Многочисленные исследования показали, что работоспособность режущего инструмента, его эксплуатационные свойства зависят от многих факторов, одним из которых является твёрдость и износостойкость.

Таблица 5.3 – Сводная таблица свойств сплава ВК10КС после обработки электровзрывом титана по разным энергетическим режимам

Режимы обработки	Свойства сплава ВК10КС после ЭВЛ				
	Шероховатость Ra , мкм	Нанотвёрдость поверхности, МПа	Глубина трека износа, мкм	Площадь сечения трека износа, мкм ²	Коэффициент трения, μ
Низкоэнергетический режим	1,54	20750	10,8	1449	-
Высокоэнергетический режим	1,98	25000	5,40	243	0,14
Исходное состояние	1,32	12000	58,0	12921	0,41

Известно, что при низкой скорости резания минимальный износ наблюдается у твёрдых сплавов на основе карбида вольфрама с содержанием кобальта $9 \div 10 \%$, а высокие скорости резания могут обеспечить твёрдые сплавы на основе карбида титана [2]. Данные условия эксплуатации можно объяснить с позиции внутренней связи структурных компонентов. Высокий уровень внутренней связи возникает в результате растворения вольфрама и углерода в ко-

бальте. Эта связь обеспечивает хорошую прочность режущей кромки. Карбид титана отличается низкой растворимостью в кобальте и железе по сравнению с карбидом вольфрама и в меньшей степени склонен к диффузии, поэтому даже при высоких температурах затрудняется его сваривание со стальной движущей стружкой. Однако существует мнение [2], что карбид титана снижает уровень внутренней связи элементов, что обуславливает снижение прочностных свойств при сжатии и изгибе, уменьшении вязкости твёрдого сплава в целом и самой режущей кромки.

В этой связи получение упрочнённого поверхностного слоя из карбида титана с высокими показателями твёрдости и износостойкости при электро-взрыве титановой фольги в высокоэнергетическом режиме на карбидовольфрамовом твёрдом сплаве, который обладает высокими прочностными свойствами при сжатии и изгибе, удовлетворительными показателями вязкости, является заманчивым, поскольку поверхностные слои сплавов группы ВК частично приобретают свойства твёрдых сплавов группы ТК.

Таким образом, создаётся хорошая возможность обеспечить требуемый компромисс свойств поверхностного слоя и основного материала инструмента, поэтому вышеописанная технология позволит повысить поверхностную твёрдость, износостойкость, а также увеличить скорость резания при механической обработке.

5.4 Выводы

1. Проведено поверхностное упрочнение твёрдого сплава ВК10КС обработкой продуктами однокомпонентного электровзрывного легирования углерода, алюминия, титана в низко- (поглощаемая плотность мощности $2,9 \text{ ГВт/м}^2$) и высокоэнергетическом (поглощаемая плотность мощности $6,0 \text{ ГВт/м}^2$) режимах (патент РФ № 2405061, патент РФ № 2398046, патент РФ № 2430194, патент РФ № 2413792).

2. Выявлены закономерности формирования структуры упрочнённой поверхности твёрдого сплава ВК10КС при однокомпонентном ЭВЛ углеродом, алюминием, титаном в низко- и высокоэнергетическом режимах.

В низкоэнергетическом режиме, при котором оплавления поверхности не происходило, либо оно было незначительным, при взрыве практически всех проводников не происходит изменения фазового состава в поверхностном слое твёрдого сплава, лишь при взрыве алюминия и титана в небольшом количестве формируются упрочняющие фазы Al_2O_3 , TiC соответственно.

Установлено, что при однокомпонентном ЭВЛ в высокоэнергетическом режиме, вызывающем оплавление облучаемой поверхности, при всех взрываемых проводниках в поверхностных слоях толщиной $15 \div 40$ мкм в процессе кристаллизации происходит формирование новых высокотвёрдых фаз, состоящих из элементов основного материала и взрываемых проводников (TiC , W_2C , Al_2O_3). Показано, что обработка твёрдого сплава в высокоэнергетическом режиме, при всех взрываемых проводниках, является предпочтительной, поскольку наблюдается максимальный эффект упрочнения ($20000 \div 25000$ МПа) по сравнению с низкоэнергетическим режимом (до $17000 \div 20000$ МПа). Наилучший эффект от обработки твёрдого сплава (максимальная глубина обработки около 40 мкм, поверхностная нанотвёрдость 25000 МПа) и низкий коэффициент трения $\mu = 0,14$ (по сравнению с исходным $\mu = 0,41$) достигается при его обработке продуктами электровзрыва титана. Данная обработка приводит к формированию трёхслойной зоны легирования: поверхностной, обогащенной карбидами TiC , $(Ti, W)C$, W_2C с высокими твёрдостями; промежуточной, состоящей в основном из карбида дивольфрама W_2C с твёрдостью выше твёрдости монокарбида вольфрама WC и третьей зоной, затрагивающей изменения только в кобальтовой связующей, связанные с дополнительным её легированием продуктами взрыва и основного материала.

3. Выявлено, что структурообразование поверхностных слоёв твёрдого сплава ВК10КС при ЭВЛ вышеперечисленных проводников в высокоэнергетическом режиме коррелирует с результатами теоретического анализа при высо-

ких уровнях изменения скорости во времени и градиента температуры. Установлено, что при всех взрываемых проводниках в неравновесных условиях от переднего фронта энергетического импульса формируется карбид дивольфрама, трудно образующийся в равновесных условиях.

4. Проведено исследование кобальтовой связующей в зоне термического влияния после ЭВЛ. Экспериментально установлено, что при всех взрываемых проводниках кобальтовая связующая дополнительно легируется химическими элементами, входящими в состав взрываемых и основного материалов. Такими элементами являются вольфрам, углерод, алюминий, титан. Увеличение степени легирования кобальтовой связующей приведёт к повышению температуры её разупрочнения, что положительно повлияет на эксплуатационную стойкость карбидовольфрамовых твёрдых сплавов в целом.

5. Результаты просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о протекании в твёрдом сплаве ВК10КС деформационных процессов после электровзрывной обработки в низко- и высокоэнергетическом режимах: выявлены изменения, которые претерпевают как карбидная, так и кобальтовая фазы. В карбидной фазе обнаружены скопления дислокаций, плотность которых больше при обработке твёрдосплавных пластин по высокоэнергетическому режиму. Изменения в кобальтовой связующей, помимо дополнительного её легирования продуктами взрыва при импульсной плазменной обработке и выделением мелкодисперсных частиц карбидов вольфрама из пересыщенного твёрдого раствора, связаны ещё с образованием деформационных полос скольжения.

6 Исследование структуры и свойств упрочнённой поверхности твёрдого сплава BK10КС после многокомпонентного электровзрывного легирования

6.1 Исследование структуры и свойств поверхности твёрдого сплава BK10КС после многокомпонентной электровзрывной обработки с карбидом кремния

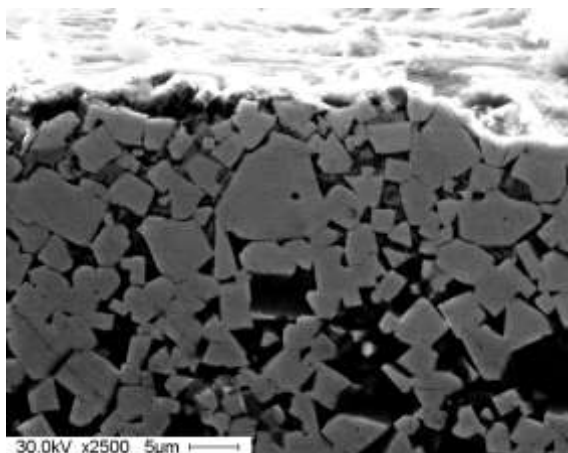
В рамках настоящей работы были получены упрочнённые слои на поверхности твёрдого сплава BK10КС при электровзрыве углеграфитовых волокон, алюминиевой и титановой фольги с дополнительным легированием карбидом кремния и исследованы их особенности структурного состояния и свойств [263, 266, 267, 330].

В область взрыва размещали 60 мг порошка карбида кремния SiC фракцией 3 мкм.

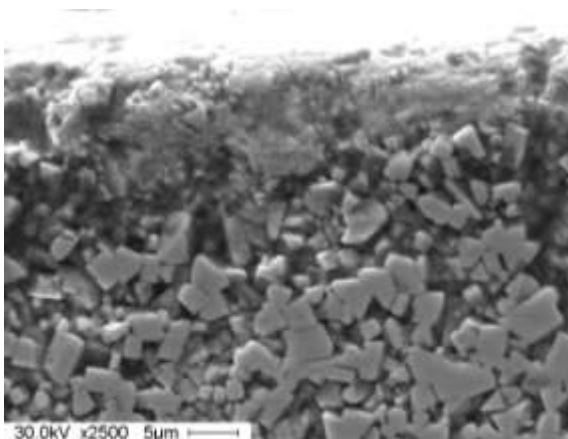
В связи с тем, что ранее описанные процессы показали максимальное упрочнение поверхности твёрдого сплава при электровзрыве углеграфитовых волокон, алюминиевой и титановой фольги, выполненные в высокоэнергетическом режиме, многокомпонентная электровзрывная обработка с карбидом кремния была проведена в режиме с поглощаемой плотностью мощности $6,0 \text{ ГВт/м}^2$, обеспечивающим оплавление поверхности и интенсивное конвективное перемешивание расплава, которое возникает из-за неоднородного давления, оказываемого плазменной струей на облучаемую поверхность.

Сканирующая электронная микроскопия поперечных шлифов показала (рисунок 6.1, а), что при электровзрывной обработке углеродом с карбидом кремния упрочнённый поверхностный слой толщиной $10 \div 15 \text{ мкм}$ (химический состав по данным растровой электронной микроскопии: 17,5 % Si; 71,2 % W; 11,3 % C) плавно переходит в материал основы без образования микротрещин.

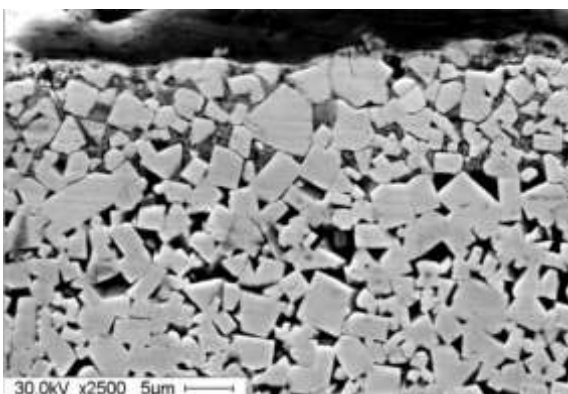
Частицы карбидов вольфрама в нём измельчаются до $2,0 \div 2,5$ мкм по сравнению с исходными размерами $5 \div 7$ мкм.



а



б



в

а – углерод; б – алюминий; в – титан

Рисунок 6.1 – Микроструктура сплава ВК10КС после электровзрывного легирования SiC с использованием разных проводников

Наличие данного слоя можно связать, по данным рентгенофазового анализа, с образованием на поверхности твёрдого сплава α - SiC , карбида дивольфрама W_2C (рисунок 6.3).

При обработке твёрдого сплава электровзрывом алюминия с частицами SiC выявлено, что поверхностный слой имеет мелкодисперсную структуру (рисунок 6.2). Глубина изменённого слоя поверхности твёрдого сплава с химическим составом 39,7 % W ; 39,8 % Si ; 16,1 % C ; 4,4 % Al составляет $25 \div 30$ мкм (рисунок 6.1, б).

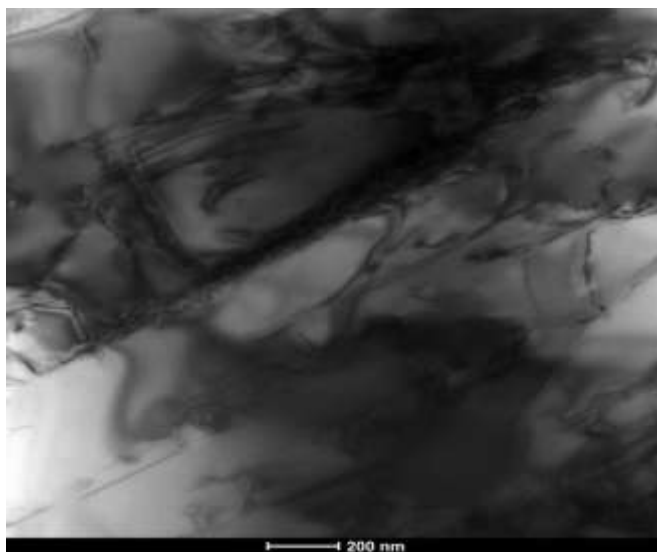
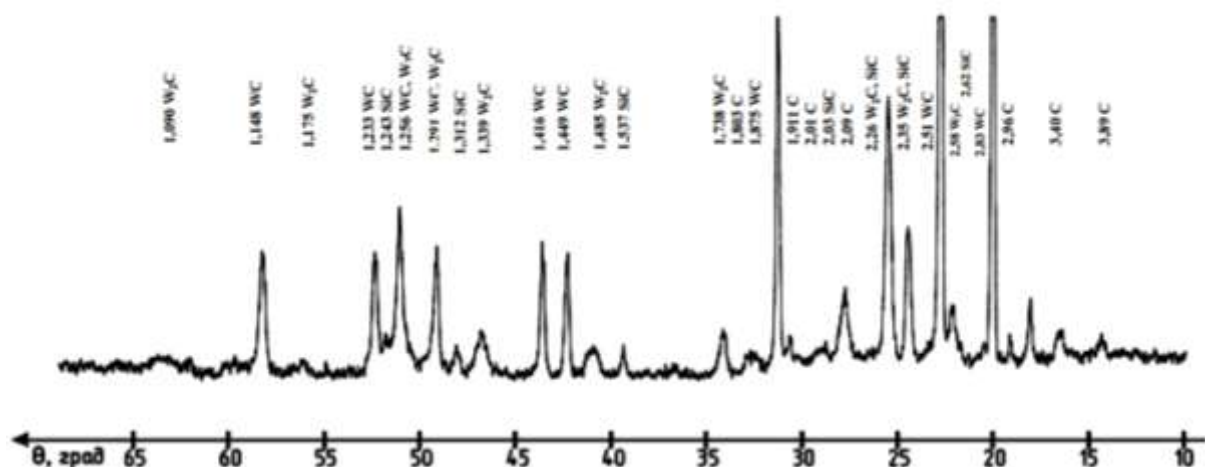
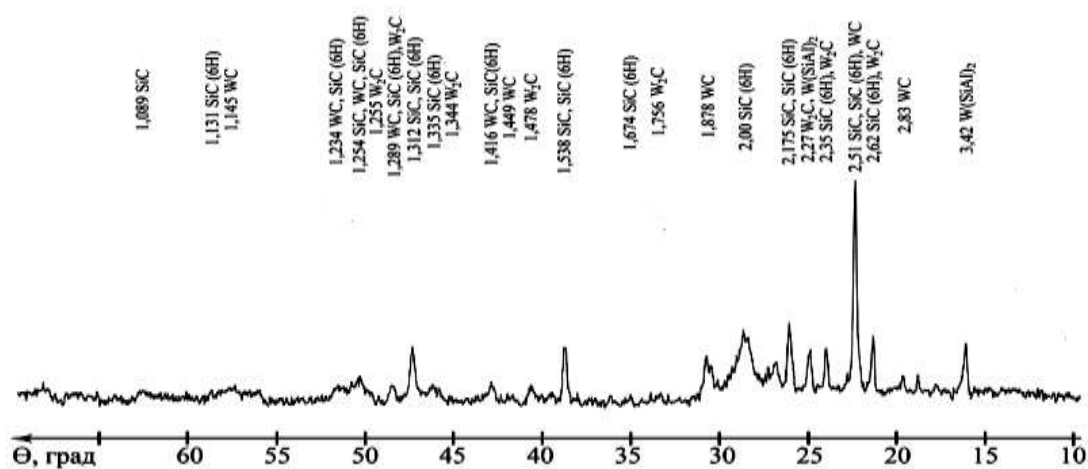


Рисунок 6.2 – Структура поверхностного слоя сплава ВК10КС после электровзрывной обработки алюминием с карбидом кремния

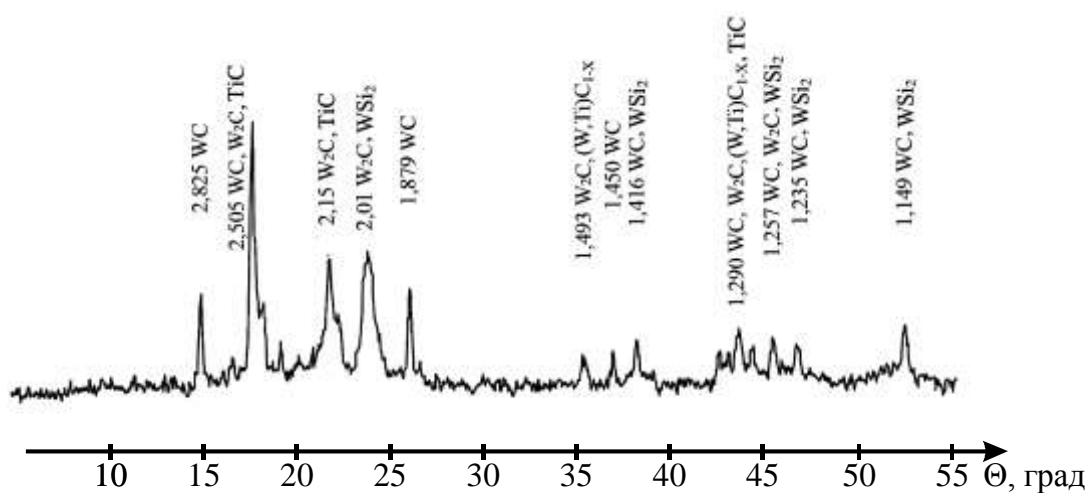
Сканирующая электронная микроскопия твёрдосплавных пластин после обработки электровзрывом титана с SiC показала образование поверхностного слоя толщиной $15 \div 20$ мкм (рисунок 6.1, в), химический состав которого состоит из 25,2 % Ti ; 64,0 % W ; 8,7 % C ; 2,1 $Si\%$. В нём наблюдается уменьшение частиц карбидов и плавный переход в основу твёрдого сплава без образования микротрещин на границе зоны поверхностного легирования и основы. Измельчение частиц карбидов вольфрама происходит до $1 \div 3$ мкм, в то время как их исходные размеры составляют $5 \div 7$ мкм. На поверхности твёрдого сплава выявлен тонкий (толщина до 2 мкм) плохо травящийся слой, очевидно, связанный, по данным рентгенофазового анализа, с формированием TiC .



а



б



в

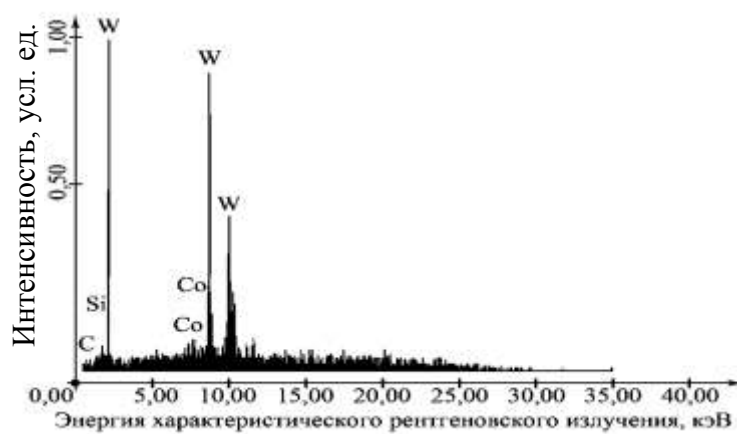
а – углерод; б – алюминий; в – титан

Рисунок 6.3 – Фрагменты дифрактограмм поверхности сплава ВК10КС после электровзрывного легирования SiC с использованием разных проводников

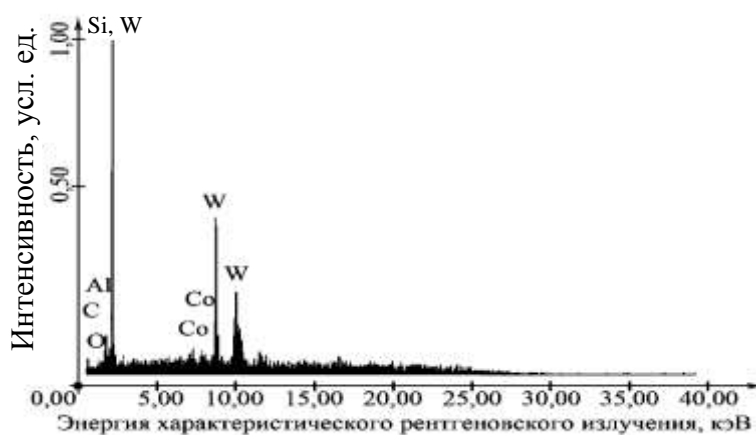
Следует отметить во всех трёх случаях после обработки видимое изменение кобальтовой связующей в поверхностном слое, которое обнаруживается по изменению её химической травимости. Результаты растровой электронной микроскопии подтверждают данное предположение (рисунок 6.4). Изучение химического состава кобальтовой связующей на расстоянии $3 \div 5$ мкм от поверхности после электровзрыва углерода, алюминия и титана с карбидом кремния показало, что данная фаза представляет собой пересыщенный твёрдый раствор, дополнительно легированный вольфрамом, углеродом, титаном, алюминием и кремнием, который в дальнейшем распадается и насыщает цементирующую связку мелкодисперсными карбидами вольфрама (рисунок 6.5).

Согласно работе [49] с повышением содержания легирующих элементов в кобальтовой связке растёт её твёрдость, а также увеличивается предел прочности при растяжении и предел текучести. Всё это способствует получению твёрдого сплава с необходимой прочностью и позволяет, например, увеличивать силу удара при бурении, штамповке. Кроме того, авторами [28] установлено, что при эксплуатации усталостная трещина проходит через все элементы структуры спечённого твёрдого сплава. Легирование кремнием кобальтовой фазы, по мнению А.Ф. Лисовского [16], способствует упрочнению межфазных границ и тормозит рост трещин. Помимо дополнительного легирования кобальтовой связующей элементами взрывааемых материалов в высокоэнергетическом режиме и основы, формированием мелкодисперсных частиц карбидов вольфрама с помощью электронной микроскопии в твёрдом сплаве на расстоянии 10 мкм от поверхности выявлены деформационные линии и дислокации (рисунок 6.6).

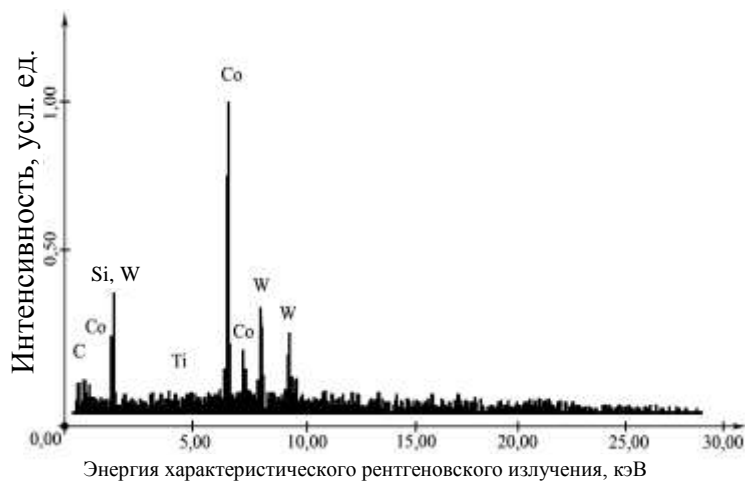
ЭВЛ проводников (углеграфитовые волокна, алюминиевая и титановая фольга) совместно с карбидом кремния, по данным растровой электронной микроскопии, привело к дополнительному легированию кобальтовой связующей упрочнённого слоя кремнием в количестве 1,06; 1,07 и 0,97 соответственно.



а



б



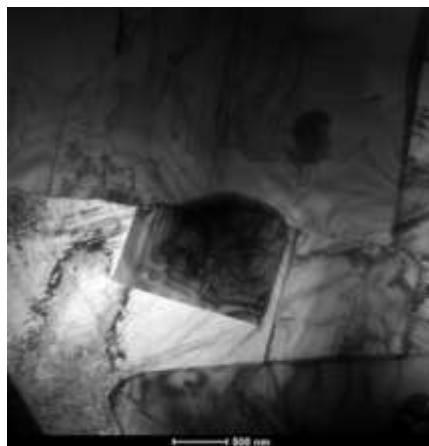
в

а – углерод; б – алюминий; в – титан

Рисунок 6.4 – Элементный состав кобальтовой связующей в упрочнённом слое сплава ВК10КС после электровзрывного легирования SiC с использованием разных проводников



Рисунок 6.5 – Электроннограмма от участка кристалла карбида дивольфрама в кобальтовой связующей; ориентировка [103]



а



б

а – углерод; б – титан

Рисунок 6.6 – Структура сплава ВК10КС после электровзрывной обработки карбидом кремния с использованием разных проводников на расстоянии 10 мкм от поверхности

Отмеченное повышение в кобальтовой связующей легирующих элементов по сравнению с исходным спечённым состоянием (рисунок 6.4, 6.7) обусловлено оплавлением как кобальта, так и частиц монокарбида вольфрама WC , карбида кремния SiC , алюминия (0,23 % при его использовании в качестве взрываемого проводника), титана (0,12 % при его использовании в качестве взрываемого проводника), конвективном перемешивании расплава и последующим интенсивным охлаждением.

Рентгенофазовый анализ показал, что электровзрывная обработка приводит к качественному изменению фазового состава поверхностных слоев твёрдого сплава по сравнению с исходным состоянием (рисунок 6.3).

Видно, что в поверхностном слое при электровзрыве углеграфитовых волокон с карбидом кремния (рисунок 6.3, а) формируются карбид дивольфрама W_2C (25 %), обладающий большей твёрдостью, чем WC , монокарбид вольфрама WC (50 %) и фиксируется также SiC (25 %) и углерода в виде сажи на поверхности образца, обусловленное формированием покрытия. В поверхностном слое металлографически в соответствии с ГОСТ 9391-80 в упрочнённом слое обработанного твёрдого сплава свободного углерода не выявлено.

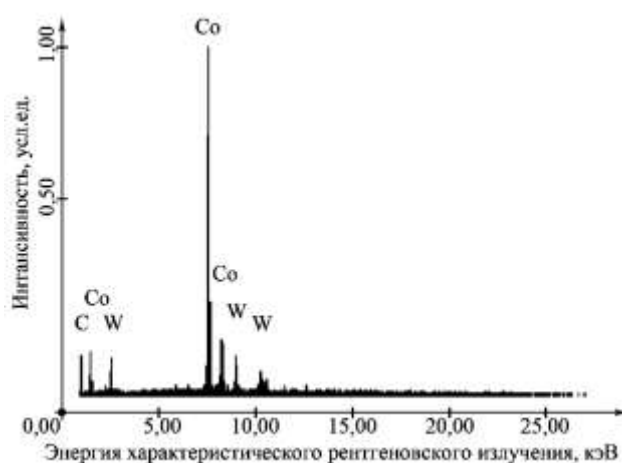


Рисунок 6.7 – Элементный состав кобальтовой связующей в исходном спечённом сплаве BK10KC

При электровзрыве алюминиевой фольги с дополнительным легированием поверхности карбидом кремния (рисунок 6.3, б) приводит, по данным рент-

генофазового анализа, к формированию карбида дивольфрама W_2C (14 %), монокарбид вольфрама WC (11 %), фиксируется $\alpha-SiC$ и промежуточного политипа SiC ($6H$) в количестве 50 % [259, 260], а также интерметаллида $W(SiAl)_2$ (25 %).

Рентгенофазовые исследования образцов твёрдого сплава после обработка поверхности электровзрывом титановой фольги с использованием карбида кремния SiC показали, что данная обработка приводит к изменению его фазового состава (рисунок 6.3, в). В поверхностном слое образуется карбид титана TiC (30 %), предпочтительность формирования которого было описано ранее при электровзрыве титановой фольги в высокоэнергетическом режиме. Из-за недостатка углерода, вследствие нарушения стехиометрического равновесия между вольфрамом и углеродом, на стадии кристаллизации ещё формируется карбид дивольфрама W_2C (30 %). Помимо имеющегося в исходном состоянии монокарбида вольфрама WC (25 %) в поверхностном слое формируется карбид $(W, Ti)C_{1-x}$ (6 %), а также дисилицид вольфрама WSi_2 (9 %). Вновь образованные фазы имеют твёрдость выше, чем WC [217].

Механизм формирования упрочнённого слоя на твёрдом сплаве ВК10КС после электровзрывного легирования углеродом с дополнительной навеской монокарбида кремния (рисунок 6.8) заключается в следующем: после расплавления поверхности твёрдого сплава, насыщения жидкой фазы продуктами взрыва и её конвективном перемешивании, происходит интенсивный теплоотвод и процесс кристаллизации. В результате кристаллизации углерод, находящийся в расплаве, соединяясь с атомами кремния, образует $\alpha-SiC$. Из-за недостатка углерода формируются карбиды дивольфрама W_2C размером $2 \div 3$ мкм (при размерах карбидов $\alpha-WC$ в исходном состоянии $5 \div 7$ мкм). Кобальтовая связующая дополнительно легируется продуктами взрыва (на рисунке 6.8 обозначена серым цветом), о чём свидетельствуют данные рентгеноспектрального анализа (рисунок 6.4, а).

Несмотря на тот факт, что температура плавления у карбида дивольфрама выше ($3000^\circ C$), чем у $\alpha-SiC$ ($2730^\circ C$), плотность у $\alpha-SiC$ ($\rho = 3,21 \text{ г/см}^3$) в 5,4

раза меньше плотности карбида дивольфрама W_2C ($17,37 \text{ г/см}^3$) [260], поэтому упрочнённый слой на поверхности твёрдого сплава ВК10КС состоит из $\alpha\text{-SiC}$ и W_2C , ниже которого располагается зона с карбидами W_2C и легированной кобальтовой связующей, плавно переходящей в основу спечённого твёрдого сплава.

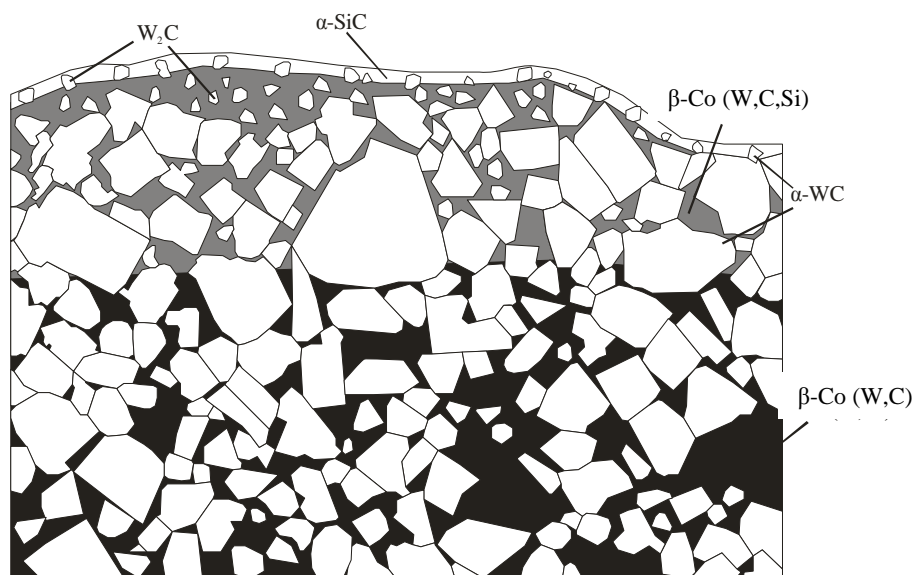


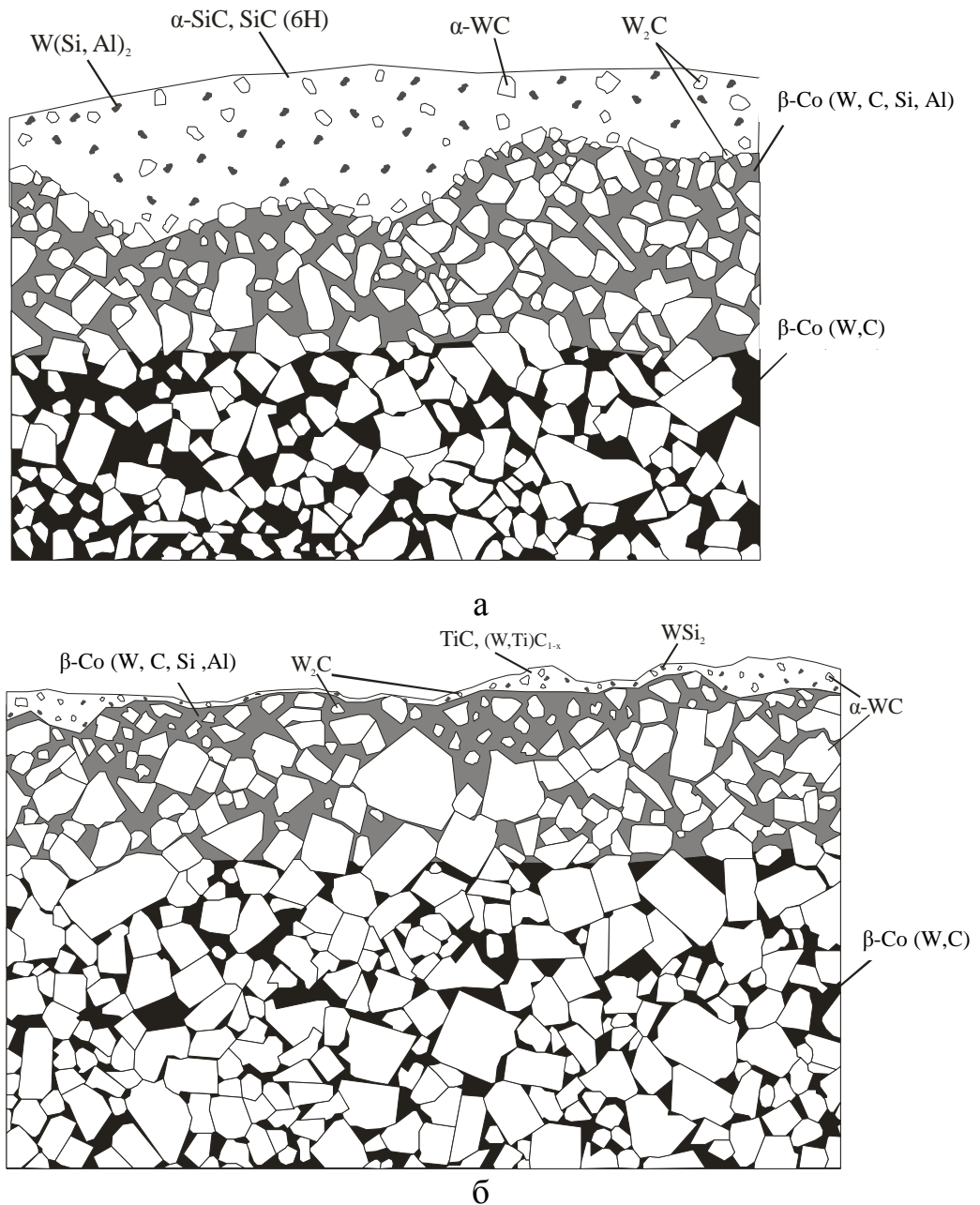
Рисунок 6.8 – Схема формирования упрочнённой зоны на сплаве ВК10КС после обработки электровзрывом углерода с SiC

Механизм формирования упрочнённого слоя на твёрдом сплаве ВК10КС после высокоэнергетического электровзрывного легирования алюминием с порошком из карбида кремния (рисунок 6.9, а) заключается, как и в предыдущем случае, в расплавлении поверхности твёрдого сплава, насыщении её продуктами взрыва, перемешивании расплава и дальнейшей мгновенной кристаллизации, в результате которой образуется W_2C , WC при температурах 3000 и 2870 °С соответственно, $\alpha\text{-SiC}$ при температуре 2730 °С и промежуточный политип SiC ($6H$) с гексагональной решёткой при температуре $2500 \div 2600$ °С, а также $W(Si, Al)_2$ при температуре около 2160 °С. Тепловое воздействие на поверхность твёрдого сплава ВК10КС осуществлялось в течение 100 мкс, и плазменный фронт струи оплавляет поверхность, а конденсированные (жидкие) частицы, преимущественно располагающиеся в тылу струи, взаимодействуют с расплавом в условиях его конвективного перемешивания. Одновременно с этим на

поверхности твёрдого сплава кристаллизуются частицы $\alpha\text{-SiC}$ и SiC (6H), имеющие самую низкую плотность ($\rho = 3,21 \text{ г/см}^3$) из всех закристаллизовавшихся частиц. Затем кристаллизуется фаза $\text{W}(\text{Si}, \text{Al})_2$ с плотностью $\rho = 9,75 \text{ г/см}^3$, а после этого формируются частицы W_2C и WC с плотностями $\rho = 17,37$ и $\rho = 15,6 \text{ г/см}^3$ соответственно, ниже которых располагается зона с исходной структурой твёрдого сплава. Следует отметить кобальтовую связующую (на рисунке 6.9, а указана серым цветом), расположенную между исходной структурой и поверхностным слоем, которая дополнительно легируется в процессе электровзрывной обработки продуктами взрыва. Данные предположения подтверждают результаты рентгеноспектрального анализа (рисунок 6.4, б).

При изучении механизма образования упрочнённого слоя на поверхности твёрдого сплава ВК10КС после обработки электровзрывом титана с карбидом кремния (рисунок 6.9, б) из жидкого расплава поверхностного слоя кристаллизуются TiC при температуре 3257°C ; W_2C с плотностью $\rho = 17,37 \text{ г/см}^3$; WC с плотностью $\rho = 15,6 \text{ г/см}^3$ при температурах 3000 и 2870°C соответственно и дисилицид вольфрама WSi_2 с плотностью $\rho = 9,75 \text{ г/см}^3$ при температуре 2160°C . На расстоянии $10 \div 15 \text{ мкм}$ от поверхности образца располагается кобальтовая связующая с большим содержанием легирующих элементов, чем в исходном спечённом состоянии (на рисунке 6.9, б показана серым цветом). Дальнейшее продвижение вглубь образца выявляет твёрдый сплав в исходном состоянии. Таким образом, структура упрочнённого слоя после ЭВЛ титаном с карбидом кремния выглядит следующим образом: на поверхности располагается тонкий слой из TiC , поскольку его плотность самая низкая ($\rho = 4,92 \text{ г/см}^3$) из всех выше перечисленных фаз, с расположенным в нём дисилицидом вольфрама WSi_2 и карбидами W_2C и WC . Далее этот слой плавно переходит в зону с легированной кобальтовой фазы и исходной структуры.

Измерение нанотвёрдости поверхности после обработки электровзрывом углеграфитовых волокон, алюминиевой и титановой фольги с карбидом кремния показало её увеличение до 24000 МПа , 24500 МПа и 26000 МПа соответственно.



а – алюминий; б – титана

Рисунок 6.9 – Схема формирования упрочнённой зоны на сплаве ВК10КС после обработки электровзрывом SiC с использованием разных проводников

Изучение микрогеометрии поверхности выявило, что многокомпонентное ЭВЛ приводит к незначительному увеличению шероховатости поверхности, сохраняя её в пределах технических требований. Параметр шероховатости поверхности исходного образца составляет $R_a = 1,32$ мкм. При электровзрывной обработке углеграфитовыми волокнами с карбидом кремния параметр шероховатости $R_a = 2,45$ мкм. При обработке поверхности твёрдого сплава электро-

взрывом алюминиевой фольги и дополнительного легирования поверхности порошком из карбида кремния шероховатость $R_a = 2,42$ мкм. При обработке электровзрывом титановой фольги с порошком из карбида кремния шероховатость составляет $R_a = 2,16$ мкм.

Увеличение шероховатости поверхности происходило вследствие того, что частицы карбида кремния не только полностью проникают вглубь расплава, но и осаждаются на саму поверхность, на которой формируется покрытие, образованное конденсированными частицами продуктов взрыва и карбида кремния [235]. При конденсации на поверхности продуктов взрыва из тыла струи отдельные капли деформируются и растекаются на ней, формируя новый рельеф.

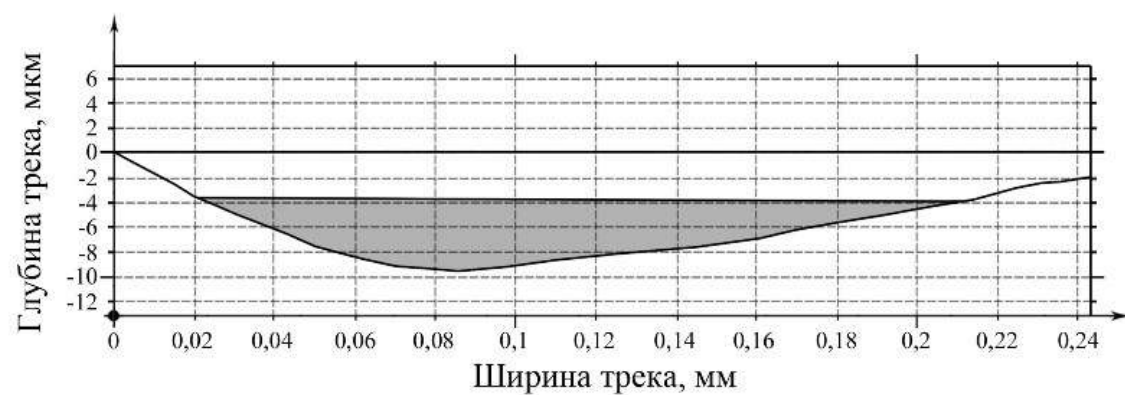
Трибологические испытания образцов после электрического взрыва углеродистых волокон, алюминиевой и титановой фольги с дополнительным легированием карбидом кремния проводились на установке «*PC-Operated High Temperature Tribometer*» при комнатной температуре. Износ образцов определялся по глубине и площади трека после испытаний, образованных в результате действия неподвижного алмазного индентора на вращающийся образец при нагрузке 3 Н, числе оборотов 4000, линейной скорости движения 2,5 см/с. Для сравнения аналогичные испытания проводились на исходных образцах.

Характерные профили треков износа упрочнённых образцов представлены на рисунке 6.10. Глубина трека износа исходного образца ВК10КС составляет 58 мкм, а после ЭВЛ углеродистых волокон, алюминиевой и титановой фольги с порошком из карбида кремния SiC – 5,89; 5,73 и 4,11 мкм соответственно.

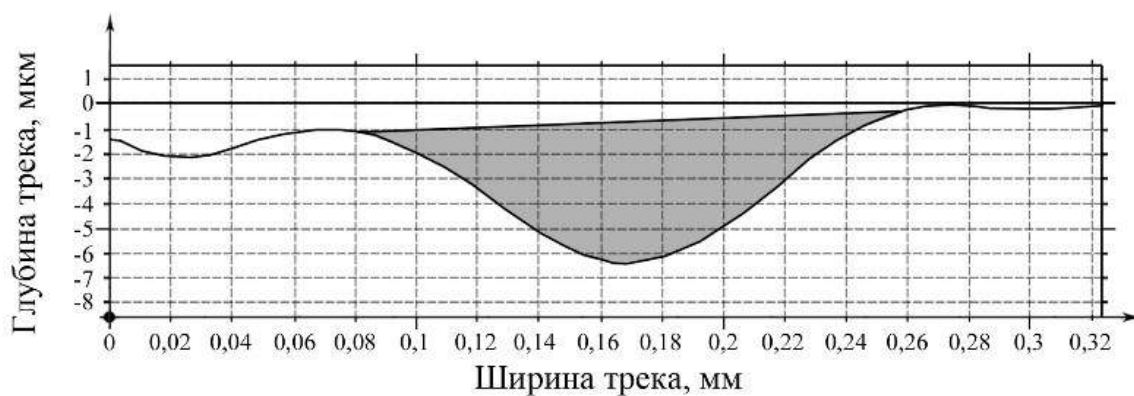
Испытания на износостойкость показали, что площадь трека износа у исходного образца составляет 12921 мкм^2 , а после ЭВЛ углеродистыми волокнами, алюминиевой и титановой фольгой с карбидом кремния SiC – 596; 537 и 373 мкм^2 соответственно (рисунок 6.11).

Коэффициент трения (μ) на стадии приработки образцов, обработанных электровзрывом карбида кремния с использованием углеродистых волокон,

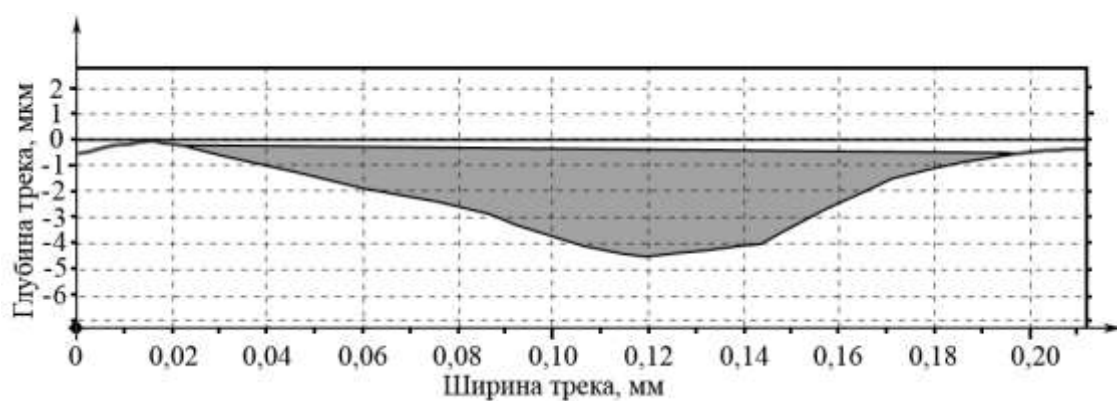
алюминиевой и титановой фольги, устанавливается на значениях 0,202; 0,200; 0,185 соответственно (рисунок 6.12).



а



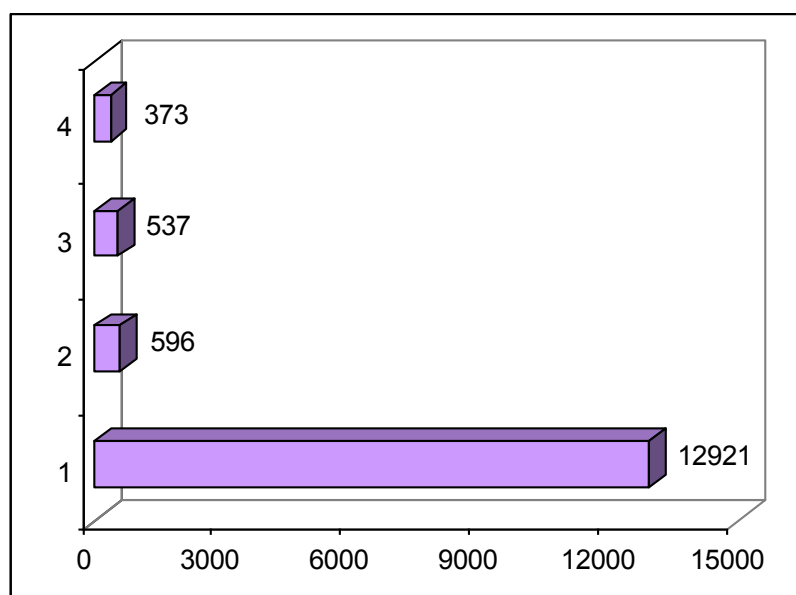
б



в

а – углерод; б – алюминий; в – титан

Рисунок 6.10 – Профиль и площадь (выделена цветом) трека износа образцов после электровзрывного легирования SiC с использованием разных проводников



Площадь поперечного сечения канавки износа, мм^2

1 – исходное состояние; 2 – электровзрывное легирование SiC с использованием углерода; 3 – алюминия; 4 – титана

Рисунок 6.11 – Площади износа образцов сплава BK10KC

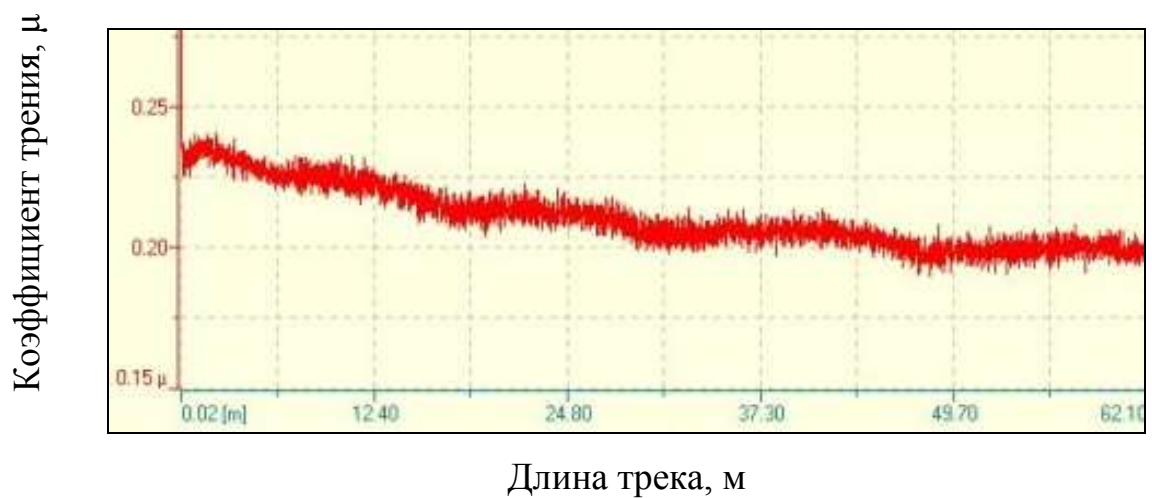
Очевидно, что небольшой износ упрочнённых образцов связан с образованием на поверхности твёрдого сплава BK10KC карбидов типа TiC , W_2C , SiC , а также дисилицида вольфрама WSi_2 и $\text{W}(\text{Si}, \text{Al})_2$ с большей твёрдостью, чем WC [217].

В таблице 6.1 представлены сводные показатели свойств упрочнённого поверхностного слоя сплава BK10KC после ЭВЛ карбидом кремния с разными взрывающимися проводниками.

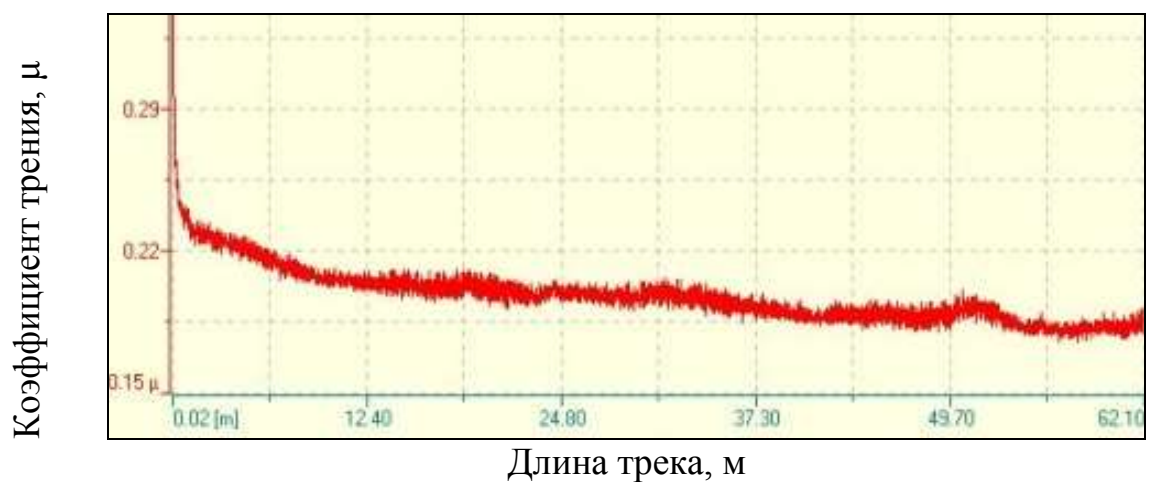
Установлено, что все взрывающиеся проводники с порошком из карбида кремния приводят к повышению нанотвёрдости и износостойкости. Более того, выявлено, что кобальтовая фаза дополнительно легируется кремнием, что способствует, по мнению А.Ф. Лисовского [16], упрочнению межфазных границ и тормозит рост усталостных трещин при эксплуатации.



а



б



в

а – углерод; б – алюминий; в – титан

Рисунок 6.12 – Фрагмент интерфейса программы для определения коэффициента трения (μ) сплава ВК10КС после электровзрывного легирования SiC с использованием разных проводников

Таблица 6.1 – Свойства поверхностного слоя сплава ВК10КС после электро-взрывного легирования углеродом, алюминием, титаном с SiC

Взрывааемый материал	Шеро-хова-тость Ra , мкм	Нанотвёр-дость, МПа	Глубина изно-шенного трека, мкм	Площадь трека износа, мкм ²	Кэф-фициент трения, μ
Углерафитовые во-локна	0,84	20000	11,7	1495	0,23
Углерафитовые во-локна + порошок SiC	2,45	24000	5,89	596	0,202
Алюминиевая фольга	1,73	23384	9,02	948	0,23
Алюминиевая фольга + порошок SiC	2,42	24500	5,73	537	0,20
Титановая фольга	1,98	25000	5,40	243	0,14
Титановая фольга + порошок SiC	2,16	26000	4,11	373	0,185

Создаваемые износостойкие покрытия на твёрдых сплавах с помощью ЭВЛ углерафитовыми волокнами, алюминиевой и титановой фольгой с добавлением порошка из карбида кремния основываются на насыщении поверхности легирующими элементами, концентрация которых в покрытии убывает от поверхности вглубь твердосплавной пластины. Образовавшаяся между основой и покрытием связь должна сохранять свою устойчивость в течение длительной эксплуатации при повышенных температурах, не «рассасываясь» диффузионно или вследствие ряда последовательных химических реакций. В этом отношении присутствие кремния играет позитивную роль [2].

6.2 Исследование структуры и свойств поверхности твёрдого сплава ВК10КС после многокомпонентной электровзрывной обработки с бором

В работах [322, 324, 325] показано, что обработка поверхности сплава ВК10КС электровзрывом углерафитовых волокон, алюминиевой или титано-

вой фольги позволяет повысить ее твердость до $20000 \div 25000$ МПа. Возможности такой обработки могут быть увеличены при взрыве вышеперечисленных проводников совместно с порошком бора, который переносится формируемой струей на облучаемую поверхность. В работах [235, 255, 314, 315, 318] приведены сведения об эффективности использования электровзрывного карбоборирования, бороалитирования и боротитанирования для повышения прочностных свойств металлов, цветных сплавов и инструментальных сталей.

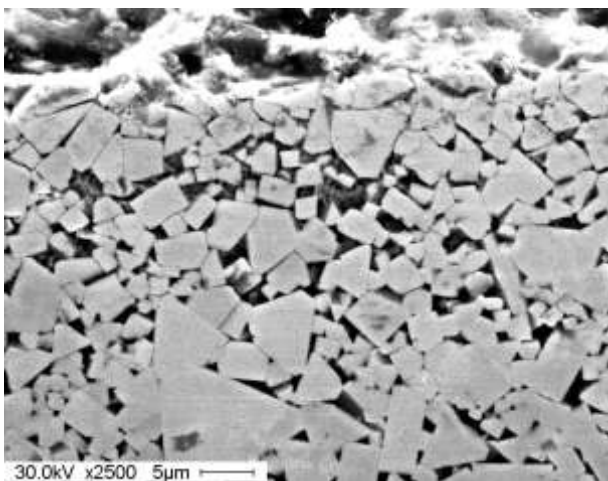
В рамках настоящей работы были получены поверхностные упрочнённые слои на твёрдом сплаве ВК10КС при электровзрыве углеграфитовых волокон, алюминиевой и титановой фольги с дополнительным легированием бором и исследованы их структурные состояния и свойства [274].

При использовании вышеперечисленных проводников совместно с порошком бора в поверхностном слое твердого сплава, куда продукты взрыва переносятся как в плазменном, так и в конденсированном состоянии, возможно образование карбидов и боридов, имеющих высокую твёрдость. Использовался порошок аморфного бора марки А, размеры частиц которого составляли 5 мкм. Масса порошка аморфного бора выбиралась из расчёта 60 мг на 15 см^2 обрабатываемой поверхности. Эффективность нанесения на поверхность твёрдых сплавов боридных покрытий для повышения их микротвёрдости и износостойкости показана в работах [87 – 90].

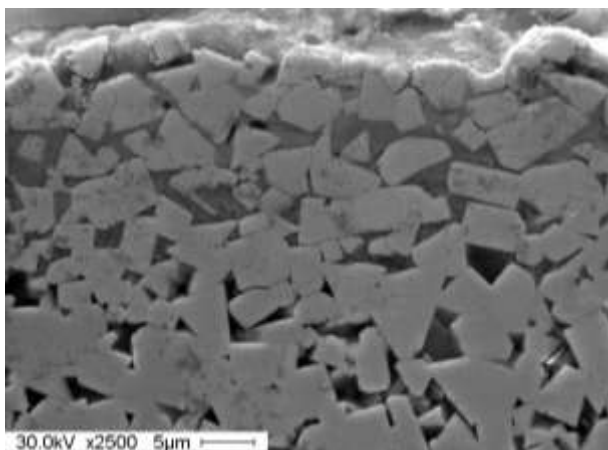
Облучение поверхности твёрдого сплава с учетом результатов работ [322, 324, 325] проводились в высокоэнергетическом режиме при интенсивности воздействия $6,0 \text{ ГВт/м}^2$, обеспечивающим оплавление поверхности и интенсивное конвективное перемешивание расплава из-за неоднородного давления, оказываемого плазменной струей на облучаемую поверхность [235].

Сканирующая электронная микроскопия поперечных шлифов показала (рисунок 6.13), что при обработке твёрдосплавных пластин электровзрывом углеграфитовых волокон, алюминиевой и титановой фольги с бором образуются упрочнённые поверхностные слои толщиной $10 \div 15$ мкм, плавно переходящие в основу без образования микротрещин. В слое наблюдается уменьшение час-

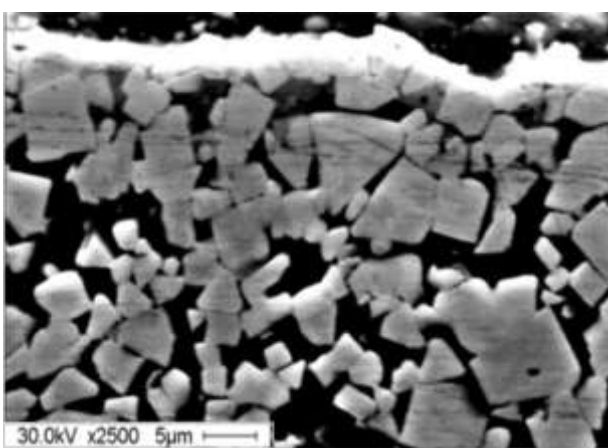
тиц карбидов до $1 \div 2$ мкм, в то время как их исходные размеры составляют $5 \div 6$ мкм.



а



б



в

а – углерод; б – алюминий; в – титан

Рисунок 6.13 – Микроструктура сплава ВК10КС после электровзрывного легирования бором с использованием разных проводников

Следует отметить, что на поверхности твёрдого сплава, обработанного электровзрывом всех трёх проводников с бором, выявлен плохо травящийся упрочнённый слой разной толщины.

При электровзрыве титановой фольги с бором выявлен плохо травящийся упрочнённый слой толщиной $2,0 \div 2,5$ мкм с химическим составом: 4,65 % *B*; 16,35 % *Ti*; 74,9 % *W*; 4,1 % *C* и выявленными электронной микроскопией скоплениями дислокаций (рисунок 6.14). По данным рентгенофазового анализа этот слой состоит из легированного карбида титана (*Ti, W*)*C* (30 %), диборида титана *TiB₂* (15 %), карбидов *W₂C* (20 %) и *WC* (35 %).

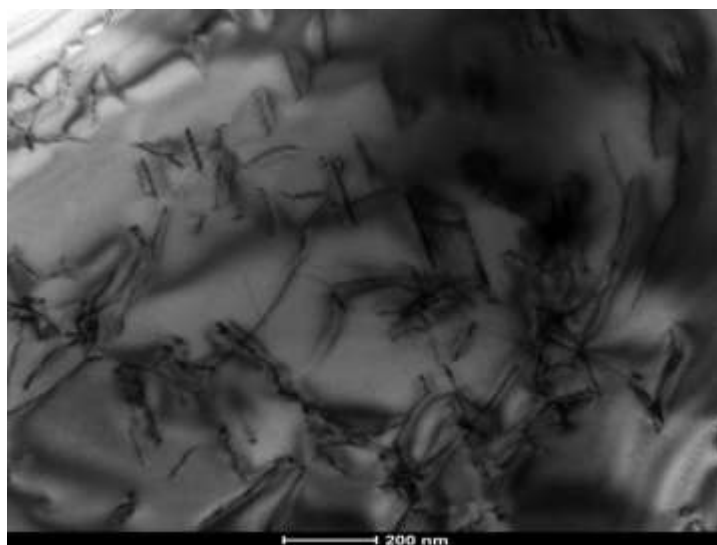


Рисунок 6.14 – Структура поверхности сплава ВК10КС после электровзрывной обработки титаном с бором

При электровзрыве алюминиевой фольги с бором толщина этого слоя достигает 1 мкм (химический состав поверхностного слоя: 1,59 % *B*; 10,6 % *Al*; 9,4 % *O*; 71,0 % *W*; 2,13 % *C*; 5,28 % *Co*). Слабое травление данного слоя связано с формированием на поверхности оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20 %), карбидов *W₂C* (29 %) и *WC* (21 %) и борида (*Co_{1,25}W_{1,75}*)*B₂* (30 %).

Электровзрывное легирование углеродом с бором приводит к формированию тонкого плохо травящегося слоя толщиной около 2 мкм (химический состав поверхностного слоя: 11,70 % *B*; 82,36 % *W*; 5,94 % *C*), по данным рентге-

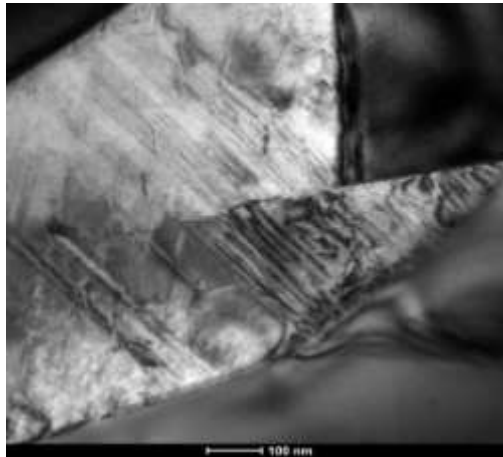
нофазового анализа, состоящего из W_2B_5 (18 %), B_4C (12 %), W_2C (30 %) и WC (40 %).

В связи с трудностью определения количественного содержания бора на обработанной поверхности методами растровой электронной микроскопии и Оже-электронной спектроскопии (Оже-спектры бора и вольфрама совпадают) в данной работе наличие бора определяли с помощью кварцевого спектрографа ИСП-30. Экспозиции снимали на репродукционные штриховые фотопластинки ПФРШ - 0,1.

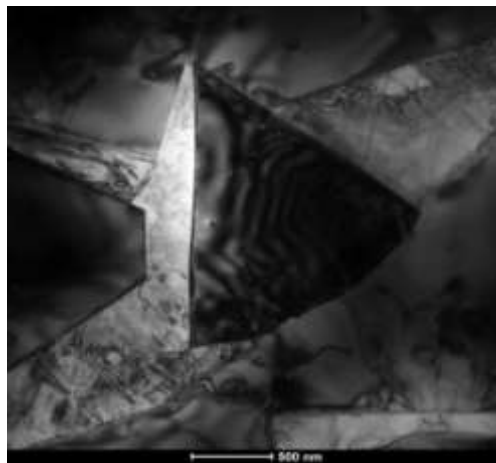
Во всех трёх случаях наблюдаются изменения химического состава кобальтовой связующей на глубине до 15 мкм, связанные с дополнительным её легированием при ЭВЛ. Растровой электронной микроскопией установлено дополнительное легирование кобальтовой связующей вольфрамом в количестве 32,7 % при электровзрыве углеграфитовых волокон; 26,2 % при электровзрыве титановой фольги и 28,36 % при электровзрыве алюминиевой фольги. При электровзрыве алюминиевой фольги происходит дополнительное легирование кобальтовой связующей алюминием в количестве 1,38 %, а при взрыве титана – дополнительное легирование титаном в количестве 0,18 %. Идентифицировать углерод и бор с помощью растровой электронной микроскопии не представляется возможным с высокой достоверностью, поскольку они являются лёгкими элементами, хотя совершенно очевидно, что углеродом и бором легируется кобальтовая связующая.

Электронной микроскопией (рисунок 6.15) в кобальтовой связующей выявлены деформационные полосы (полосы скольжения), единичные дислокации, а также мелкодисперсные выделения карбидов вольфрама (рисунок 6.16).

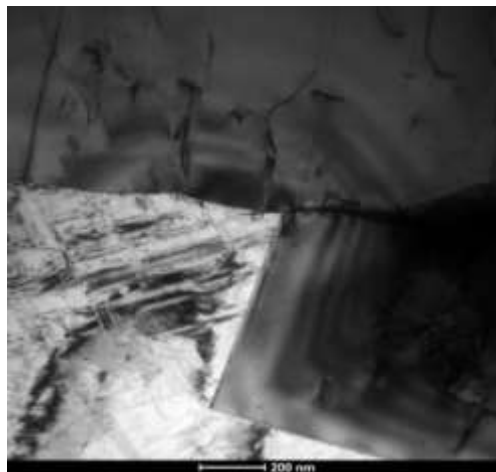
Рентгенофазовые исследования показали, что обработка поверхности твёрдого сплава с использованием электровзрыва углеграфитовых волокон с бором приводит к изменению его фазового состава (рисунок 6.17, а). Помимо имеющегося в исходном состоянии монокарбида вольфрама WC в поверхностном слое формируется карбид дивольфрама W_2C , борид W_2B_5 и карбид B_4C .



а



б



в

а – углерод; б – алюминий; в – титан

Рисунок 6.15 – Структура сплава ВК10КС после электровзрывной обработки бором с использованием разных проводников на расстоянии 10 мкм от поверхности

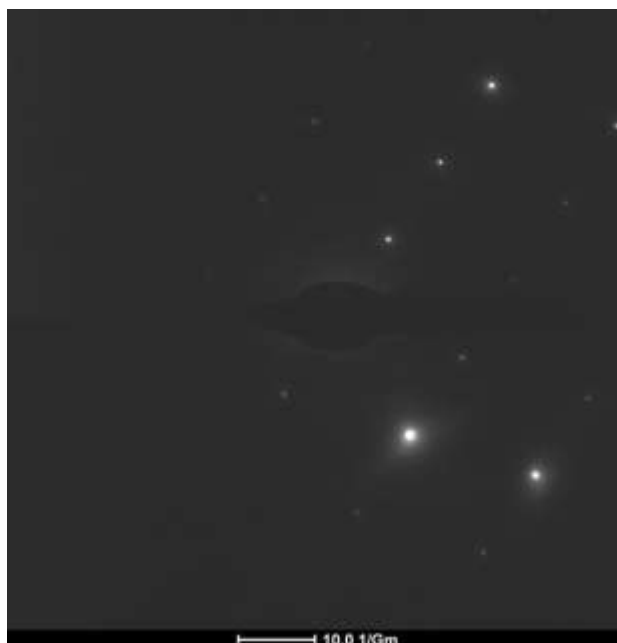


Рисунок 6.16 – Электроннограмма от участка кристалла карбида дивольфрама в кобальтовой связующей; ориентировка [112]

При электровзрыве алюминиевой фольги с бором (рисунок 6.17, б) на поверхности твёрдого сплава формируется тонкий слой (толщина 0,3 мкм) α - Al_2O_3 , борид состава $(Co_{1,25}W_{1,75})B_2$, монокарбид вольфрама WC и карбид дивольфрама W_2C . Обработка поверхности сплава ВК10КС с использованием электровзрыва титановой фольги с бором (рисунок 6.17, в) приводит к образованию в поверхностном слое карбида дивольфрама W_2C , карбида $(Ti, W)C$ и диборида титана TiB_2 . Вновь образующиеся бориды и карбиды характеризуются более высокой твёрдостью, чем монокарбид вольфрама WC [217].

Авторами работ [88 – 90], проводившими борирование твёрдого сплава $WC - 20\% Co$, показано, что помимо формирований, содержащих бор соединений на поверхности сплава, большое количество активных атомов бора диффундирует в Co -фазу и приводит к образованию соединения $W_2Co_{21}B_6$.

Согласно данным работы [49] с повышением содержания легирующих элементов в кобальтовой связке растёт её твёрдость, а также увеличивается предел прочности при растяжении и предел текучести. По мнению авторов [2] борсодержащие фазы, образующиеся в твёрдых сплавах после борирования,



Рисунок 6.17 – Фрагменты дифрактограмм сплава ВК10КС после

электровзрывного легирования бором с использованием разных проводников

позволяют сохранять устойчивость этих сплавов в течение длительной эксплуатации при повышенных температурах.

Механизмы образования упрочнённых слоёв на сплаве ВК10КС после обработки электровзрывом углерода, алюминия и титана с бором представлены на рисунках 6.18, 6.19.

При электровзрыве углеграфитовых волокон совместно с бором под действием плазменной составляющей струи оплавляется поверхность твёрдого сплава, происходит интенсивное перемешивание жидкого расплава конвективными потоками, возникающими при развитии сдвиговой неустойчивости Кельвина-Гельмгольца [235]. Дальнейшее интенсивное охлаждение приводит к формированию в поверхностном слое при температуре $3000 \div 2870$ °С карбидов W_2C и WC , при температуре 2450 °С кристаллизуется карбид B_4C ($\rho = 2,52$ г/см³), а при 2300 °С – W_2B_5 ($\rho = 13,1$ г/см³). Поскольку их плотность существенно ниже плотности карбидов W_2C и WC , то поверхностный слой состоит из B_4C и W_2B_5 , в котором располагаются карбиды W_2C и WC . Следует отметить, что вновь сформированные упрочняющие фазы по размерам в 2 раза меньше в размерах по сравнению с величиной карбидов вольфрама в исходном состоянии ($5 \div 6$ мкм).

Ниже этого слоя лежит зона, в которой рентгеноспектральным анализом выявлено дополнительное легирование кобальтовой фазы продуктами взрыва (на рисунке 6.18 обозначена серым цветом). При дальнейшем продвижении вглубь образца располагается исходная структура твёрдого сплава ВК10КС.

Механизм формирования упрочнённого слоя на сплаве ВК10КС, образованного электровзрывом алюминия с бором (рисунок 6.19, а), заключается в следующем: при импульсном воздействии на поверхность твёрдого сплава плазменной струей происходит расплавление и насыщение этого поверхностного слоя продуктами взрыва. В процессе интенсивного отвода тепла после ЭВЛ на поверхности твёрдого сплава кристаллизуются при температурах соответственно 3000 °С и 2870 °С карбид дивольфрама W_2C и монокрибид вольфрама

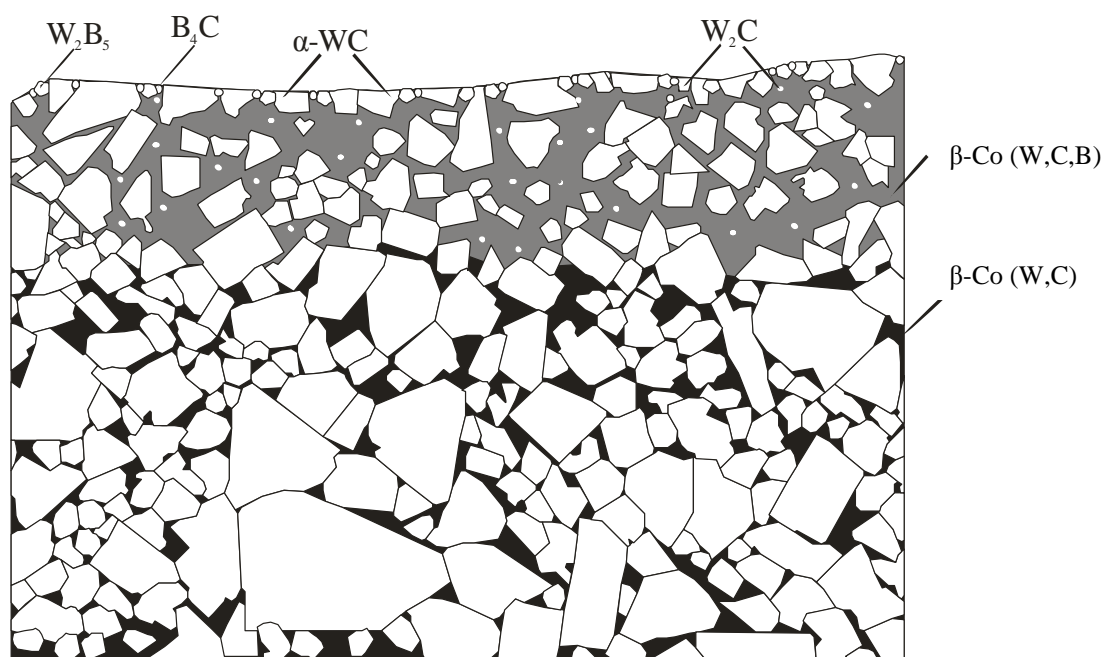


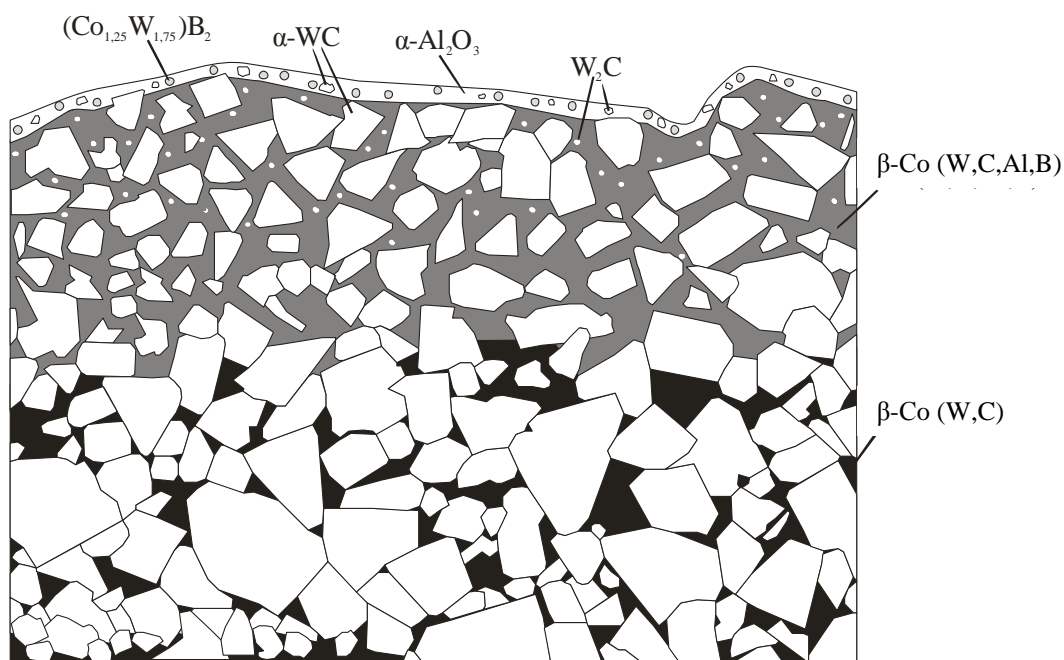
Рисунок 6.18 – Схема формирования упрочнённого поверхностного слоя сплава ВК10КС после обработки электровзрывом углерода с бором

WC по размерам меньше ($3 \div 4$ мкм), чем карбиды в исходном состоянии ($5 \div 7$ мкм). Дальнейшее охлаждение способствует формированию на поверхности при температуре 2044°C оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и фазы состава $(\text{Co}_{1,25}\text{W}_{1,33})\text{B}_2$, которая образуется в результате взаимодействия поверхности твёрдого сплава и бора из высокотемпературной плазмы.

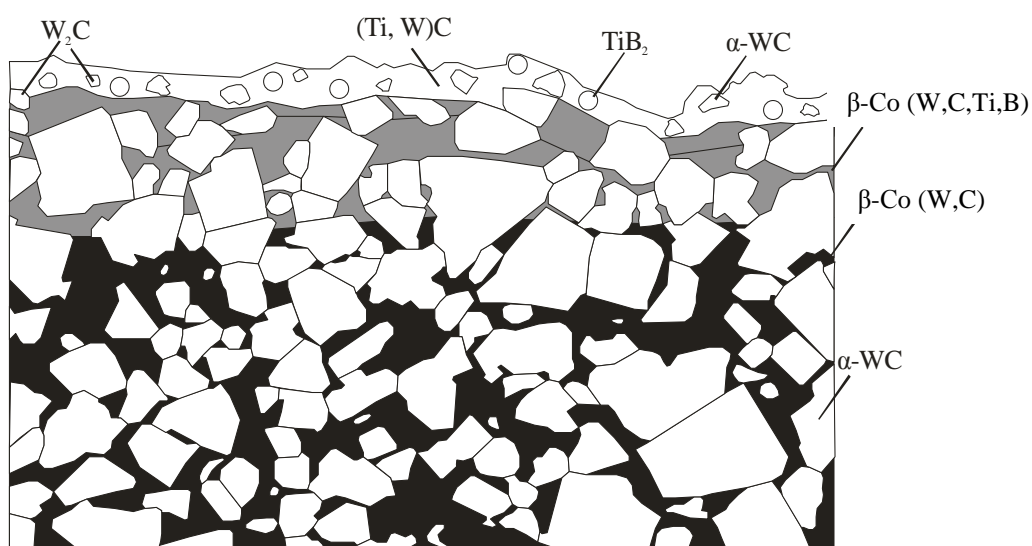
В приповерхностной зоне наблюдается уменьшение травимости кобальтовой связующей (на рисунке 6.19, а обозначена серым цветом), связанная с дополнительным её легированием продуктами электровзрыва, которое подтверждается результатами рентгеноспектрального анализа. Упрочнённая зона плавно переходит в материал основы. Таким образом, на поверхности твёрдого сплава формируется тонкий слой, состоящий из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Co}_{1,25}\text{W}_{1,33})\text{B}_2$, W_2C и WC, ниже которого располагается зона из W_2C и WC, переходящая в зону, связанную только с легированием кобальтовой связующей. Далее располагается структура в исходном состоянии.

Механизм формирования упрочнённого слоя на сплаве ВК10КС, образованного электровзрывом титана с бором в высокоэнергетическом режиме (ри-

сунок 6.19, б) состоит в следующем: при обработке происходит расплавление поверхностного слоя твёрдого сплава, насыщение этого слоя продуктами взрыва, интенсивное перемешивание под действием плазменной струи, дальнейшее ускоренное охлаждение и кристаллизация расплавленного слоя. В результате этого на поверхности кристаллизуется слой, состоящий из диборида титана TiB_2 и легированного карбида титана $(Ti, W)C$.



а



б

а – алюминий; б – титан

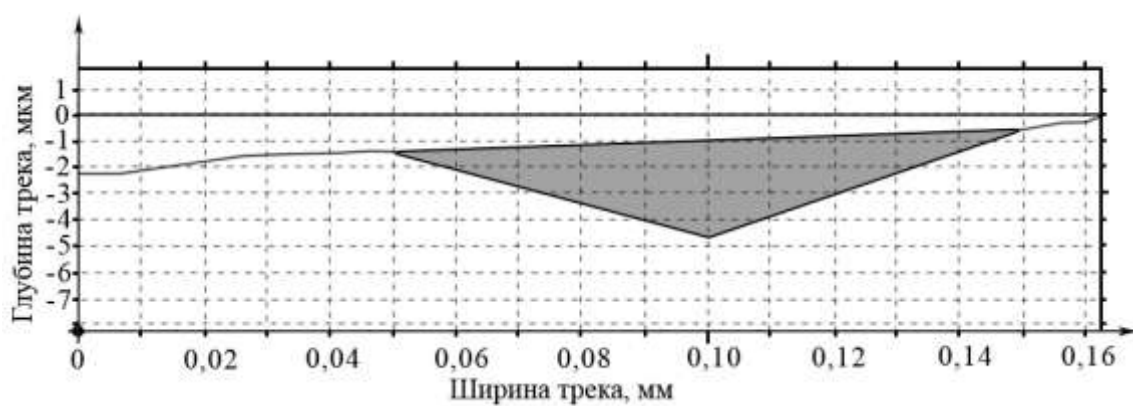
Рисунок 6.19 – Схема формирования упрочнённых поверхностных слоёв сплава ВК10КС после ЭВЛ бором с использованием разных проводников

Данные фазы имеют большую температуру плавления (3230°C) и (3257°C), а также более низкую плотность ($\rho = 4,52 \text{ г/см}^3$) и ($\rho = 4,92 \text{ г/см}^3$) соответственно, чем карбиды вольфрама, поэтому кристаллизуются в первую очередь на поверхности твёрдого сплава. В этом же слое кристаллизуются W_2C и WC . Под этим слоем располагаются карбиды дивольфрама W_2C и монокарбиды вольфрама WC с уменьшенными размерами ($3 \div 4 \text{ мкм}$) по сравнению с исходными ($5 \div 7 \text{ мкм}$). Причиной кристаллизации W_2C в данной зоне является недостаток углерода, который был востребован для образования карбида $(Ti, W)C$. Глубже располагается зона, затрагивающая изменения только кобальтовой фазы, связанные с дополнительным её легированием (на схеме данная фаза окрашена в серый цвет). Данная зона плавно переходит в исходное состояние твёрдого сплава.

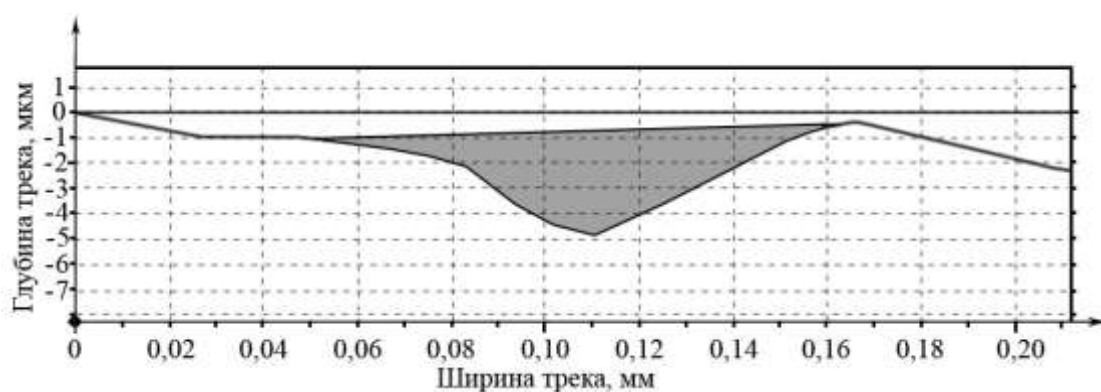
Наноиндентирование показало увеличение поверхностной твёрдости, измеренной со стороны облучённой поверхности при электровзрыве углеграфитовых волокон, алюминиевой и титановой фольги с бором. После обработки электровзрывом углеграфитовых волокон с бором она составляет 25000 МПа , алюминиевой фольги с бором – 24500 МПа , титановой фольги с бором – 27500 МПа . Наибольшее значение нанотвёрдости при электровзрыве титановой фольги связано с формированием диборида титана TiB_2 . При этом полученные значения превосходят нанотвёрдость образцов в исходном состоянии в $2,5 \div 3,0$ раза.

Характерные профили треков износа упрочнённых образцов представлены на рисунке 6.20, а площади треков износа упрочнённых образцов – на рисунке 6.21. Глубина трека износа исходного образца ВК10КС составляет 58 мкм , а после ЭВЛ бором с использованием углеграфитовых волокон, алюминиевой и титановой фольги – $3,72$; $4,21$ и $2,42 \text{ мкм}$ соответственно. Площадь трека у исходного образца составляет 12921 мкм^2 , а после ЭВЛ бором совместно с углеграфитовыми волокнами, алюминиевой и титановой фольгой – 196 , 208 , 155 мкм^2 соответственно. Коэффициент трения (μ) на стадии приработки образцов, обработанных электровзрывом бора с использованием углеграфито-

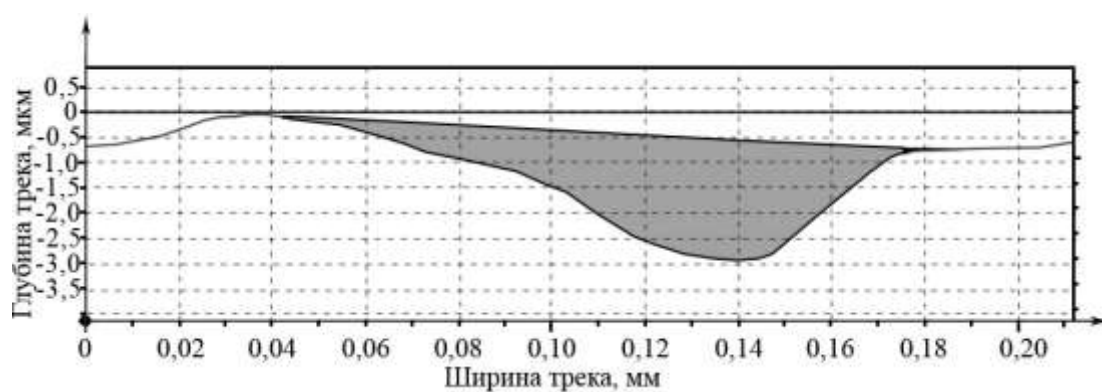
вых волокон, алюминиевой и титановой фольги в качестве проводников, устанавливается на значениях 0,1; 0,14; 0,1 соответственно (рисунок 6.22).



а



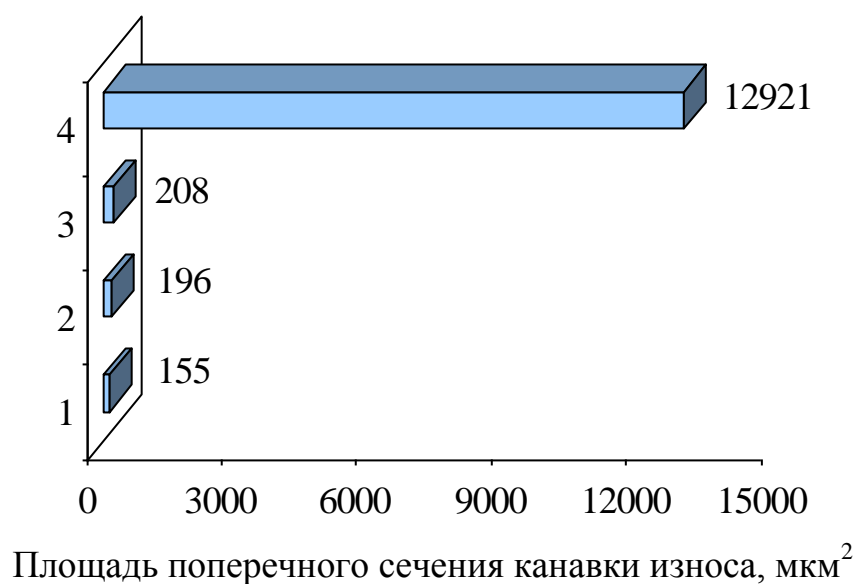
б



в

а – углерод; б – алюминий; в – титан

Рисунок 6.20 – Профиль и площадь (выделена цветом) трека износа сплава ВК10КС после электровзрывного легирования бором с использованием разных проводников

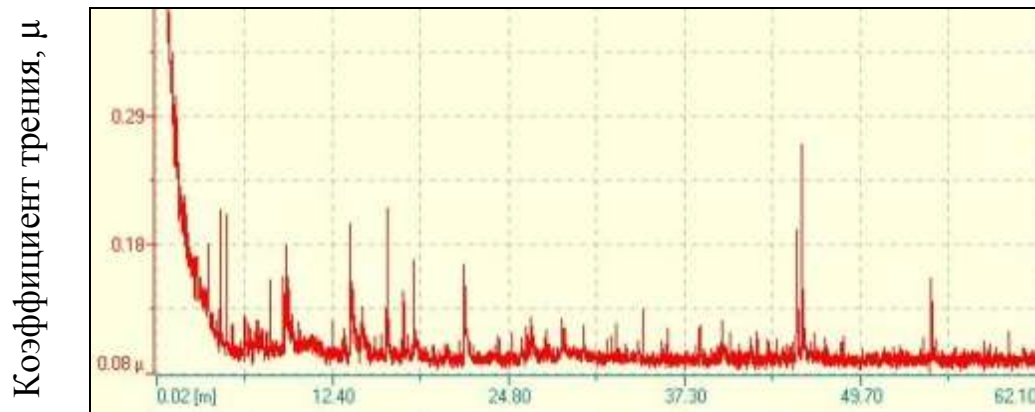


1 – титан; 2 – углерод; 3 – алюминий; 4 – исходный образец

Рисунок 6.21 – Площади износа образцов сплава ВК10КС после электровзрывного легирования бором с использованием разных проводников

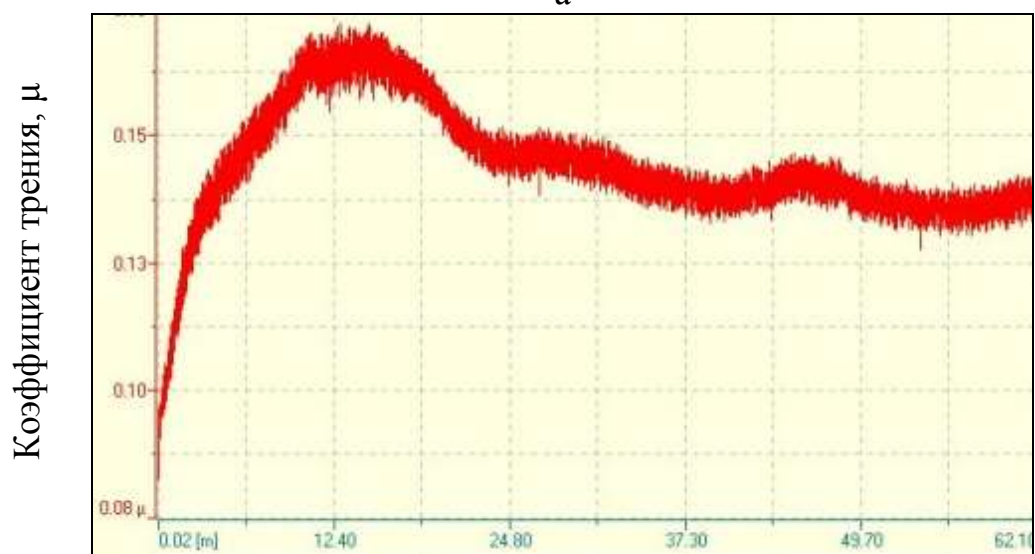
Очевидно, что незначительный износ упрочнённых образцов связан с образованием на поверхности твёрдого сплава ВК10КС карбидов типа $(Ti, W)C$, B_4C , карбида дивольфрама W_2C , а также боридов W_2B_5 , $(Co_{1,25}W_{1,75})B_2$ и диборида титана TiB_2 с высокими значениями твёрдости. Следует отметить, что максимальную поверхностную твёрдость и минимальный износ получен при ЭВЛ титаном с добавками бора (таблица 6.2).

Профилометрические исследования показали, что после обработки электровзрывом углеграфитовых волокон с бором шероховатость составляет $Ra = 0,98$ мкм. При обработке электровзрывом алюминиевой и титановой фольги с бором приводит к незначительному увеличению шероховатости поверхности ($Ra = 1,80$ и $2,00$ мкм соответственно), сохраняя её в пределах технических требований. Повышение шероховатости можно связывать с тем, что на облучаемой поверхности формируется покрытие, образованное конденсированными частицами продуктов взрыва и бора [235].



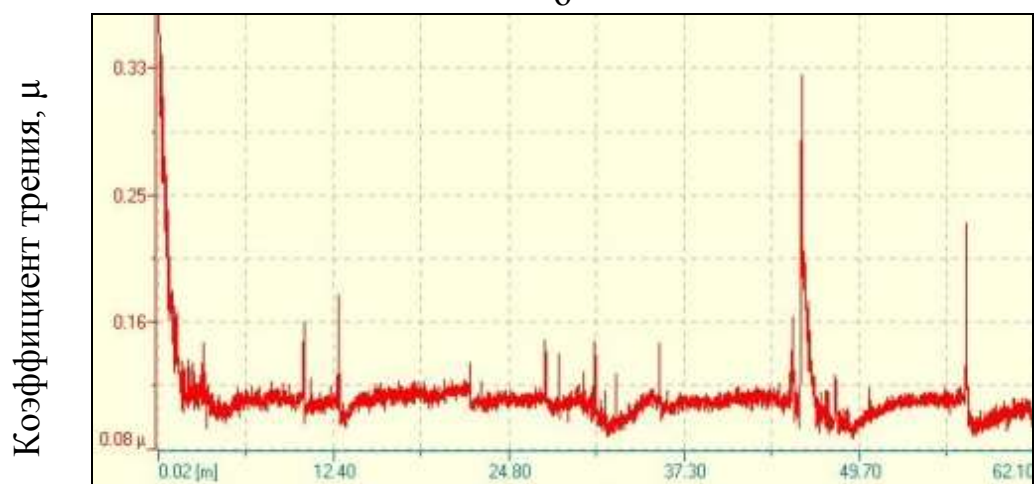
Длина трека, м

а



Длина трека, м

б



Длина трека, м

в

а – углерод; б – алюминий; в – титан

Рисунок 6.22 – Фрагмент интерфейса программы для определения коэффициента трения (μ) сплава ВК10КС после обработки электровзрывом бора с использованием разных проводников

Таблица 6.2 – Свойства поверхностного слоя сплава ВК10КС после электро-взрывного легирования бором с применением проводников в виде углерода, алюминия, титана

Взрывааемый материал	Шеро-хова-тость Ra , мкм	Нанотвёр-дость, МПа	Глубина изно-шенного трека, мкм	Площадь трека износа, мкм^2	Кэф-фициент трения, μ
Углерафитовые во-локна	0,84	20000	11,7	1495	0,23
Углерафитовые во-локна + бор	0,98	25000	3,72	196	0,10
Алюминиевая фольга	1,73	23384	9,02	948	0,23
Алюминиевая фольга + бор	1,80	24500	4,21	208	0,14
Титановая фольга	1,98	25000	5,40	243	0,14
Титановая фольга + бор	2,00	27500	2,42	155	0,10

6.3 Выводы

1. Экспериментально установлено, что возможности однокомпонентного ЭВЛ твёрдого сплава могут быть увеличены при совместном взрыве проводников (углерода, алюминия, титана) с порошками карбида кремния SiC , бора, которые переносятся плазменной струей вместе с продуктами взрыва проводников на облучаемую поверхность. Выявлено, что многокомпонентное электро-взрывное легирование по сравнению с однокомпонентным приводит в среднем к повышению нанотвёрдости поверхности на 10 %, снижению коэффициента трения μ на 40 % и глубины трека износа в 2 раза.

2. Выявлены закономерности формирования структуры упрочнённых поверхностных слоёв сплава ВК10КС при многокомпонентном электровзрывном легировании проводников (углерод, алюминий, титан) совместно с порошками бора, карбида кремния. В результате обработки на поверхности твёрдого сплава

ВК10КС формируются новые мелкодисперсные высокотвёрдые фазы, которые состоят из элементов основного материала и взрывааемых проводников, обладают высокой энергией связи решётки, высокой температурой плавления и твёрдостью.

3. Исследованиями установлено, что обработка поверхности образцов твёрдого сплава ВК10КС электровзрывом углерода, алюминия и титана с порошками из карбида кремния увеличивает ее нанотвёрдость до $24000 \div 26000$ МПа при глубине упрочнения $15 \div 20$ мкм. Данная обработка приводит к формированию в поверхностных слоях высокотвёрдых карбидов TiC , $(Ti, W)C$, W_2C , интерметаллидов WSi_2 , $W(SiAl)_2$ и $\alpha-SiC$. Обработанные образцы обладают повышенной износостойкостью по сравнению с исходным состоянием, коэффициенты трения упрочнённых поверхностей снижаются до значений $0,18 \div 0,20$ по сравнению с исходным $\mu = 0,41$. Наилучший упрочняющий эффект поверхности достигнут при взрыве титана с порошком SiC .

4. Экспериментально определено, что обработка твёрдого сплава ВК10КС электровзрывом углерода, алюминия и титана в высокоэнергетическом режиме с бором приводит к формированию упрочнённого слоя с толщиной $10 \div 15$ мкм. Обработка приводит к формированию в поверхностном слое высокотвёрдых карбидов $(Ti, W)C$, B_4C , W_2C , боридов W_2B_5 , TiB_2 с нанотвёрдостью поверхностных слоёв $25000 \div 27500$ МПа. Максимальная нанотвёрдость при ЭВЛ достигается при использовании титана в качестве взрываемого проводника с бором из-за формирования диборида титана TiB_2 . С увеличением поверхностной твёрдости возрастает износостойкость и уменьшается коэффициент трения μ до значений $0,1$.

5. Исследованием кобальтовой связующей в зоне термического влияния после многокомпонентного ЭВЛ установлено, что при всех взрывааемых проводниках кобальтовая связующая дополнительно легируется вольфрамом, углеродом, алюминием, титаном, кремнием, бором, входящими в состав взрывааемых материалов и основного материала. Электронно-микроскопические исследования выявили наличие мелкодисперсных частиц карбидов вольфрама в ко-

бальтовой фазе. Дополнительное легирование кобальтовой связующей положительно повлияет на эксплуатационную стойкость карбидовольфрамовых твёрдых сплавов в целом из-за своей стабилизации.

6. Просвечивающей электронной микроскопией выявлены изменения, возникающие в карбидной и кобальтовой фазах при многокомпонентном электровзрывном легировании. В карбидной фазе обнаружены единичные дислокации, а также ячеистая дислокационная структура. Помимо дополнительного легирования кобальтовой связующей элементами взрывааемых проводников и основного материала, формированием мелкодисперсных частиц карбидов вольфрама, выявлены деформационные линии и дислокации.

7 Промышленное внедрение упрочняющих технологий для карбидовольфрамовых твёрдых сплавов

Одним из перспективных направлений совершенствования твёрдых сплавов в настоящее время является разработка технологий, обеспечивающих повышение износостойкости при сохранении вязкости. Сочетание таких свойств увеличивает долговечность любого инструмента, воспринимающего нагрузки высокой интенсивности. В настоящее время в нашей стране основным наносимым покрытием на карбидовольфрамовые твёрдые сплавы для повышения износостойкости является карбид титана, карбонитрид титана, нитрид титана и карбид титана + оксид алюминия. Толщина покрытий колеблется от 3 до 20 мкм. Выбор данных соединений в качестве материалов износостойких покрытий можно объяснить их удовлетворительными эксплуатационными свойствами, а также освоенной технологией нанесения.

Применение разработанных до настоящего времени разнообразных технологий нанесения покрытий на твёрдые сплавы, а также модифицирования поверхности, кардинально изменяющей её свойства, эффективно решает задачу повышения срока службы металлопродукции, оснащённой этим сплавом, во многих областях её использования.

В рамках настоящей работы для карбидовольфрамовых твёрдых сплавов разработаны несложные и легко реализуемые методы поверхностного упрочнения в производственных условиях с целью повышения их эксплуатационной стойкости. В данной работе предложены новые варианты поверхностных обработок и совершенствование ранее известной объёмной термической обработки (закалки в индустриальном масле), с помощью которых возможно расширить диапазон рабочих характеристик $WC-Co$ твёрдых сплавов. Это позволит выбирать оптимальные схемы упрочнения твёрдых сплавов для конкретных условий эксплуатации. В таблице 7.1 представлены основные свойства $WC-Co$ твёрдых сплавов, полученные после различных видов упрочняющих обработок в рамках настоящей работы.

Таблица 7.1 – Свойства карбидовольфрамовых твёрдых сплавов после различных упрочняющих обработок

Материал покрытий	Нанотвёрдость, МПа	Глубина изношенного трека, мкм (нм)	Площадь трека износа, мкм ²	Коэффициент трения, μ	Шероховатость, R_a , мкм
Электровзрывное легирование (сплав ВК10КС)					
Взрывааемый углерод в высокоэнергетическом режиме	20000	11,7	1495	0,23	0,87
Взрывааемый углерод в высокоэнергетическом режиме + порошок <i>SiC</i>	24000	5,89	596	0,202	2,45
Взрывааемый углерод в высокоэнергетическом режиме + бор	25000	3,72	196	0,10	0,98
Взрывааемый алюминий в высокоэнергетическом режиме	23384	9,02	948	0,23	1,73
Взрывааемый алюминий в высокоэнергетическом режиме + порошок <i>SiC</i>	24500	5,73	537	0,20	2,42
Взрывааемый алюминий в высокоэнергетическом режиме + бор	24500	4,21	208	0,14	1,80
Взрывааемый титан в высокоэнергетическом режиме	25000	5,40	243	0,14	1,98
Взрывааемый титан в высокоэнергетическом режиме + порошок <i>SiC</i>	26000	4,11	373	0,185	2,16
Взрывааемый титан в высокоэнергетическом режиме + бор	27500	2,42	155	0,10	2,00
Электроэрозионное упрочнение легированием (сплав ВК10КС)					
ВК6-ОМ	21649	10,8	941	0,23	1,83 ÷ 2,15
Ионно-плазменное двухэлементное покрытие (сплав ВК10КС, ВК8)					
<i>Ti N + ZrN</i>	38500	97 нм	4,2 ÷ 4,4	0,070	0,97
Объёмная закалка в водополимерных средах (сплав ВК10КС)					
–	–	49,8	10974	–	–

7.1 Внедрение упрочняющих технологий для штампового инструмента из карбидовольфрамовых твёрдых сплавов

Закалка твёрдых сплавов на основе карбида вольфрама является упрочняющим видом термической обработки, направленным на увеличение прочности твёрдосплавных изделий. Ранее охлаждение при закалке сплавов осуществлялось в индустриальном масле [49, 70, 75, 76]. Однако в последние десятилетия в мировой практике термической обработки сталей усиливается тенденция замены минеральных масел синтетическими закалочными средами. Это обусловлено как экологическими, так и экономическими аспектами.

Результаты исследования в настоящей работе показали, что охлаждающей способностью, приближающейся к охлаждающей способности индустриального масла, обладают водополимерные растворы Термовит М с концентрацией 4 – 4,5 % в интервале температур + 20...+ 60 °С, Бреокс Термо А с концентрацией 8 % при температурах + 20...+ 60 °С и ПК-М с концентрацией 10 % при температурах + 20...+ 40 °С.

Удельный вес операций штамповки в общем объеме обработки металлов давлением постоянно увеличивается, благодаря высокой производительности и практически безотходности такой технологии.

Эксплуатация вырубных твёрдосплавных штампов из сплава ВК10КС в условиях ООО «Технокомплекс-НК» показала, что износ твёрдых сплавов протекает путем истирания, поэтому данные штампы были закалены от температуры 1150 °С в водополимерных средах ПК-М и Термовит М установленных концентраций. Выявлено, что стойкость термообработанных штампов увеличилась в 1,5 ÷ 2 раза. Технология термической обработки твёрдосплавных штампов в водополимерных средах была внедрена в производство. Экономический эффект от использования водополимерной среды ПК-М составил 470 тыс. рублей в год, а от среды Термовит М – 580 тыс. рублей (заключение о практической значимости и акт о внедрении в производство результатов исследований представлены в приложении). Расчёт экономии производился по продолжительности

эксплуатации рабочего раствора, его расхода на 1 тонну закалённых деталей, уноса рабочих растворов (от 0,15 до 2,75 %) в зависимости от сложности конфигурации изделия и массы, а также по увеличению эксплуатационного срока штампов.

Решением проблемы повышения износостойкости карбидовольфрамовых штампов является применение разнообразных покрытий, кардинально изменяющих свойства поверхностных слоев.

По результатам исследования с целью увеличения износостойкости твердого сплава ВК10КС в условиях ООО «Технокомплекс-НК» на поверхность вырубных штампов из этого сплава способом электроэрозионного упрочнения легированием были нанесены покрытия из твердого сплава с меньшим содержанием кобальта (ВК6-ОМ) по режиму обработки из расчёта 0,55 мин. /1 см² по режиму *Norma* 3 + 1,0 мин. /1 см² по режиму *Turbo* с полученной шероховатостью поверхности $Ra = 1,83$ мкм. По результатам исследований установлено, что твёрдость поверхности твёрдого сплава после электроэрозионного упрочнения легированием возрастает в среднем в $2 \div 2,5$ раза, площадь износа по сравнению с исходным состоянием уменьшается в $11 \div 13$ раз. При этом эксплуатационная стойкость штампов повысилась в $3 \div 4$ раза. Результатом данного технического решения явилось получения экономического эффекта в 2011 году – 810 тыс. рублей и в 2012 году – 835 тыс. рублей (заключение о промышленном использовании результатов исследований и акт о внедрении в производство технологии поверхностного упрочнения вырубных штампов из твёрдого сплава представлены в приложении).

Помимо поверхностного упрочнения твёрдого сплава ценностью данного способа является возможность производить реставрацию поверхности твёрдосплавного штампового инструмента после эксплуатации.

С целью увеличения износостойкости штампового инструмента, изготовленного из твёрдого сплава группы КС (ВК10КС) и работающего с ударными нагрузками средней интенсивности, возможно применение методов поверхностного упрочнения концентрированными потоками энергии. По данным на-

стоящей диссертационной работы к ним относятся нанесение ионно-плазменного $TiN+ZrN$ покрытия и способ электровзрывного легирования. Результаты научных исследований рассмотрены в ООО «Технокомплекс-НК» и планируются использовать в практику производства штампового и режущего инструмента (заключение об использовании в производстве способов поверхностного упрочнения твёрдых сплавов представлены в приложении).

7.2 Внедрение упрочняющих технологий для режущего инструмента из карбидовольфрамовых твёрдых сплавов

В настоящее время твердые сплавы являются основным инструментальным материалом, обеспечивающим высокопроизводительную обработку материалов. Общее количество твердосплавного инструмента, применяемого в механообрабатывающем производстве, составляет $45 \div 50 \%$, причем, этим инструментом снимается $70 \div 80 \%$ общего объема стружки. В массовом и крупносерийном производстве характерно применение специализированных марок твердых сплавов для определенного обрабатываемого материала и типа операции, которые обеспечивают наивысшую производительность при максимальной скорости. Взаимодействие инструмента с обрабатываемым материалом протекает в условиях подвижного контакта, которое приводит к изнашиванию режущей части. В этой связи инструментальные материалы должны обладать эксплуатационными и технологическими свойствами, определяющими рациональную область их применения с учетом экономического фактора [2].

Чтобы обеспечить процесс резания металлов, инструментальный материал должен иметь высокую твердость и износостойкость. Твердость контактных поверхностей инструмента должна быть выше твердости обрабатываемого материала. Это одно из основных требований, предъявляемых к материалу инструмента, поэтому появилась необходимость его поверхностного упрочнения.

Твёрдые сплавы на основе карбида вольфрама применяются при механической обработке сталей и сплавов. Так, например, сплавы группы КС оказа-

лись пригодными в качестве режущего инструмента, а сплав ВК10КС достаточно эффективен на операциях фрезерования титановых сплавах [2]. Увеличение скоростей резания и использование многообразных методов обработок материалов привело к решению одной из главных проблем в машиностроении – повышению работоспособности режущих инструментов. Эффективными путями решения этой задачи является появление и быстрое развитие новых видов покрытий на твёрдых сплавах.

В рамках настоящей работы установлено, что нанесение ионно-плазменного покрытия состава $TiN+ZrN$ (режим обработки: из отдельных катодов титана и циркония при соотношении этих элементов 50 % Ti + 50 % Zr с использованием азота в качестве реакционного газа в вакуумной камере установки «Квант-6» с давлением $6,0 \cdot 10^{-3}$ Па; ионное осаждение осуществлялось при энергии ионных потоков 100 эВ, отрицательном напряжении 160 В и токе фокусирующей катушки $0,3 \div 0,4$ А; два катода из титанового сплава расположены в камере установки друг против друга, а катод из циркониевого сплава – между ними) на поверхность твердого сплава ВК8 приводит к формированию сверхтвёрдого слоя толщиной 15 мкм с нанотвёрдостью 38000 МПа и с хорошей адгезией с твердосплавной основой.

Нанесение на сплав ВК8 способом ЭЭУЛ покрытия из твёрдого сплава ВК6-ОМ (режим обработки: 0,55 мин. /1 см² по режиму *Norma* 3 + 1,0 мин. /1 см² по режиму *Turbo*) приводит к росту нанотвёрдости поверхностного слоя в 2 раза. В производственных условиях ООО «Металлообработка» (г. Прокопьевск, Кемеровская область) были проведены испытания резцов из сплава ВК8 с ионно-плазменным и электроэрозионным покрытием при чистовом точении заготовок диаметром 60 мм из нержавеющей стали 1Х18Н9Т. Ранее было установлено, что стойкость исходных резцов без покрытий до заточки составляет 1 час, а при использовании резцов с ЭЭУЛ покрытием и ионно-плазменным покрытиями срок эксплуатации резцов увеличился в $2 \div 3$ раза соответственно при увеличении скорости резания в среднем в $2 \div 3$ раза. Применение предложенных технологий нанесения износостойких покрытий в производственных усло-

виях ООО «Металлообработка» позволяет получить совокупный экономический эффект 780 тыс. рублей в год (акт о внедрении представлен в приложении).

В производственных условиях «Омское моторостроительное объединение им. П.И. Баранова» были апробированы резцы из твёрдого сплава ВК8 с ионно-плазменным $TiN+ZrN$ покрытием и ЭЭУЛ ВК6-ОМ покрытием, полученными по режимам обработки, описанным выше, для обработки титановых сплавов. Установлено, что долговечность резцов увеличилась в 2 раза с ЭЭУЛ покрытием и в 3 раза – с ионно-плазменным покрытием, при этом скорость механической обработки возросла на $40 \div 45 \%$ (заключение о практической значимости исследовательской работы представлено в приложении).

7.3 Применение упрочняющих технологий для бурового и горно-режущего инструмента из карбидовольфрамовых твёрдых сплавов

При разведке и добыче полезных ископаемых, строительстве тоннелей и гидросооружений, а также инженерных изысканий разрушение горных пород производится твёрдосплавным инструментом. При этом схема нагружения твёрдосплавных породоразрушающих элементов зависит от способа бурения.

При ударно-поворотном бурении применяются карбидовольфрамовые твёрдые сплавы группы КС, в частности, сплав ВК10КС, который в процессе эксплуатации испытывает силовое взаимодействие с породой (удар), а также износ.

Применение более износостойкой твёрдосплавной вставки с меньшим содержанием кобальтовой связующей нецелесообразно, поскольку она не будет способна противостоять ударным нагрузкам и произойдёт преждевременное её разрушение. В этой связи возникла необходимость упрочнить поверхностный слой твёрдого сплава ВК10КС с целью повышения износостойкости при сохра-

нении вязкой сердцевины за счёт большого содержания кобальтовой связующей в сплаве.

Одним из методов поверхностной обработки является электроэрозионное упрочнение легированием, с помощью которого на твердосплавную пластину из сплава ВК10КС наносится покрытие ВК6-ОМ (режим обработки: 0,55 мин. /1 см² по режиму *Norma* 3 + 1,0 мин. /1 см² по режиму *Turbo*). При этом твёрдость поверхности возрастает в 2 раза за счёт образования нового типа карбида W_2C вместо WC и получения в поверхностном слое более мелкодисперсной структуры. Высокая адгезионная прочность нанесённого покрытия с твердосплавной основой, связанная с оплавлением поверхностного слоя твёрдого сплава в процессе электроэрозионной обработки, не приведёт к отслаиванию этого покрытия в процессе очередного удара твердосплавной вставки о породу. Вместе с тем, повышение поверхностной твёрдости твердосплавной вставки приведёт к увеличению износостойкости и эксплуатационной стойкости буровой коронки в целом.

Применение предлагаемого способа электроэрозионного упрочнения легированием для нанесения покрытий на поверхность твёрдых сплавов группы ВК даёт возможность получения многослойных покрытий с градиентной структурой. Благодаря этому представляется возможным по высоте образца изменять состав сплавов, например, от ВК 20 до ВК 2, вследствие чего рабочая часть пластин имеет износостойкость, равноценную сплаву ВК 2, а основа способна выдерживать значительные напряжения изгиба.

Другим способом, эффективно решающим задачу повышения поверхностной твёрдости в 2 – 2,5 раза, износостойкости и, как следствие, срока службы твёрдых сплавов, является электровзрывное легирование, основанное на модифицировании поверхности твёрдого сплава и изменении свойств при импульсном воздействии на поверхность многофазной плазменной струёй, сформированной из продуктов электрического взрыва проводников. В качестве проводников, согласно таблице 7.1, можно применять углерод (в виде углеграфитовых волокон), алюминий и титан (в виде алюминиевой и титановой фольги). Иссле-

дованиями установлено, что данный эффект можно усилить, используя дополнительное введение в плазменную струю тугоплавкие частицы карбида кремния, алмазного порошка и бора. Максимальный эффект от упрочнения сплава ВК10КС получается при электровзрыве титановой фольги с добавками бора, при этом поверхностная твёрдость возрастает в $2,5 \div 3,0$ раза. Причинами упрочнения являются измельчение структурных составляющих и формирование новых высокотвёрдых фаз, состоящих из элементов материала основы и взрывааемых проводников.

Самым простым решением вопроса повышения срока эксплуатации сплава ВК10КС для оснащения буровых коронок является применение закалки в водополимерных средах. В диссертационной работе изучались охлаждающие способности и изменения структуры и свойств закалённого твёрдого сплава ВК10КС в трёх водополимерных средах – ПК-М, Бреокс Термо А и Термовит М. Во всех трёх случаях отмечены одинаковые структурные изменения и соответственно свойств. Однако при закалке твёрдого сплава в водном растворе полимера Бреокс Термо А на поверхности сплава образовался коричневый трудноустраняемый осадок, требующий дополнительной обработки поверхности для его удаления. Таким образом, закалку желательно проводить в водополимерных растворах ПК-М и Термовит М. Однако из экономических соображений целесообразнее использовать 4 % водный раствор полимера Термовит М, поскольку стоимость его ниже стоимости 10 % водного раствора полимера ПК-М. Экспериментально установлено, что закалка твёрдого сплава ВК10КС приводит к увеличению предела прочности при изгибе на 10 %, уменьшению площади износа при трибологических испытаниях на 35 % по сравнению со спечённым состоянием.

Горно-режущие инструменты для вращательного бурения (например, резцы для выемочных комбайнов), оснащённые карбидовольфрамовыми твёрдыми сплавами, работают в условиях износа. С целью повышения износостойкости твёрдого сплава возможно применение всех упрочняющих технологий, описанных выше. Одна из технологий (закалка) была применена для упрочне-

ния твёрдого сплава ВК10КС. Испытания на шахте «Тагарышская» (Кемеровская область) комбайновых резцов типа РС (рисунок 1.2), оснащенных закаленным сплавом ВК10КС, показали уменьшение выхода их из строя по причине поломки твердого сплава, что сокращает время на замену резцов режущего органа. В большинстве случаев отмечается увеличение средней скорости проходки на $8 \div 10 \%$ и уменьшается количество угольной пыли в забое вследствие снижения износа твёрдого сплава. Это приводит к увеличению срока эксплуатации резцов с термоупрочнённым твёрдым сплавом на $25 \div 30 \%$, при этом достигается также повышение производительности труда на один погонный метр проходки и экономии дефицитных карбидовольфрамowych твёрдых сплавов (закключение о практической значимости представлено в приложении).

7.4 Использование материалов диссертационной работы в учебном процессе

Научные результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс при подготовке аспирантов по направлению подготовки 22.06.01 – Технологии материалов при чтении лекций по дисциплинам «Современные способы упрочнения металлов и сплавов», «Инновационные технологии упрочняющих обработок металлов и сплавов» (акт внедрения представлен в приложении).

Заключение

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научно-техническая проблема – повышение износостойкости карбидовольфрамовых твёрдых сплавов, имеющая важное значение для развития машиностроения, горнодобывающей и деревообрабатывающей промышленности России.

Решение задач, поставленных в работе, позволили сделать следующие выводы:

1. На основе теоретического анализа физико-химических свойств, процессов, способов и технологий термической обработки твердых сплавов доказаны и научно обоснованы эффективность и перспективность применения для повышения износостойкости карбидовольфрамовых твердых сплавов для бурового, горнорезающего, штампового и металлорежущего инструментов технологий объемной закалки, поверхностного упрочнения путем воздействия на поверхность концентрированных потоков энергии (нанесения ионно-плазменных покрытий, электроэрозионного упрочнения легированием, модифицирования поверхности электровзрывным легированием).

2. Установлены закономерности и особенности влияния закалки твёрдого сплава ВК10КС в полимерных средах: 10 % растворе ПК-М (при температурах + 20...+ 40 °С), 8 % растворе Бреккс Термо А и 4 ÷ 4,5 % растворе Термовит М (в интервале температур + 20...+ 60 °С) на его структуру и свойства. Научно обосновано, что закалка твердого сплава в водополимерных средах способствует улучшению его структуры за счет уменьшения величины зерен монокарбида вольфрама WC и скругления их границ (особенно в острых двугранных углах), дополнительного растворения вольфрама и углерода в кобальтовой связующей. Данные структурные изменения приводят к увеличению предела прочности твердого сплава при изгибе на 10 %, уменьшению площади износа при трибологических испытаниях на 35 % по сравнению со спечённым состоянием.

3. Научно обоснованы закономерности структурообразования сверхтвёрдых ионно-плазменных $TiN + ZrN$ покрытий, нанесённых из отдельных катодов титана и циркония на карбидовольфрамовые твёрдые сплавы ВК10КС и ВК8 при содержании циркония и титана в покрытии по 50 %. Наличие двух фаз TiN и ZrN в покрытии свидетельствует о микрослоистости его структуры, которая, несмотря на высокую нанотвёрдость данных покрытий (38500 МПа) и хорошую адгезионную прочность с твёрдосплавной основой, сдерживает в нём процессы трещинообразования и отслоения от основы. Установлено, что введение в состав покрытия TiN циркония приводит к увеличению нанотвёрдости на $22 \div 23$ %, модуля Юнга на 67 %, коэффициент трения ионно-плазменного $TiN + ZrN$ покрытия уменьшается по сравнению с исходным спечённым состоянием твёрдого сплава в 5,9 раз.

4. Раскрыт механизм формирования структуры и фазового состава поверхностного слоя (ВК6-ОМ), полученного способом ЭЭУЛ в твёрдосплавных пластинах, состоящих из основы ВК10КС. Установлено, что при обработке в поверхностном слое происходит образование мелкодисперсного карбида ди-вольфрама W_2C , способствующего снижению коэффициента трения по сравнению со спечённым состоянием в 1,8 раз.

5. Получены новые данные, на основе которых для практического применения построены номограммы для определения основных параметров режимов поверхностной обработки карбидовольфрамовых твёрдых сплавов способом ЭЭУЛ, обеспечивающих формирование регламентированных характеристик и свойств (толщина, твердость, шероховатость) поверхностного слоя, удовлетворяющих техническим условиям.

6. Выявлены и обоснованы характерные особенности процессов структурообразования, протекающих в поверхностных слоях твёрдых сплавов в неравновесных условиях при однокомпонентном электровзрывном легировании углеродом, алюминием, титаном, в низко- (поглощаемая плотность мощности 2,9 ГВт/м²) и высокоэнергетическом (поглощаемая плотность мощности 6,0 ГВт/м²) режимах. Установлено, что обработка твёрдого сплава в высокоэнерге-

тическом режиме, вызывающем оплавление облучаемой поверхности при всех взрываемых проводниках, является предпочтительной, поскольку в процессе кристаллизации формируются упрочняющие фазы меньших размеров, чем монокарбид вольфрама в исходном состоянии, что повышает поверхностную твёрдость и износостойкость. Наилучший эффект (максимальная глубина обработки около 40 мкм, поверхностная нанотвёрдость 25000 МПа) достигается при обработке твёрдого сплава в высокоэнергетическом режиме продуктами электровзрыва титана. Данная обработка приводит к формированию трёхслойной зоны легирования: поверхностной, обогащенной карбидами TiC , $(Ti, W)C$, W_2C с более высокой по сравнению с карбидом WC твёрдостью; промежуточной, состоящей в основном из мелкодисперсного карбида дивольфрама W_2C с твёрдостью выше твёрдости монокарбида вольфрама WC и третьей зоной, затрагивающей изменения только в кобальтовой связующей, связанные с дополнительным её легированием продуктами взрыва и основы.

7. Установлены особенности формирования структур композиционных слоёв твёрдого сплава ВК10КС при многокомпонентном электровзрывном легировании в высокоэнергетическом режиме углеродом, алюминием, титаном с карбидом кремния, бором, которые переносятся плазменной струей совместно с продуктами взрыва на облучаемую поверхность. Обработка приводит к формированию упрочнённых слоёв с толщиной 15 мкм, состоящих из высокотвёрдых карбидов TiC , B_4C , W_2C , SiC , боридов W_2B_5 , TiB_2 , оксида Al_2O_3 . Максимальная нанотвёрдость (27500 МПа) поверхностного слоя и минимальный коэффициент трения ($\mu = 0,1$) достигается при ЭВЛ титаном с бором.

8. Результаты просвечивающей электронной микроскопии выявили изменения, которые претерпевают как поверхностная карбидная, так и приповерхностная кобальтовая фазы при ЭВЛ. В карбидной фазе обнаружены скопления дислокаций, плотность которых больше при обработке твёрдого сплава по высокоэнергетическому режиму. Кобальтовая связующая в зоне термического влияния при одно- и многокомпонентном ЭВЛ при всех взрываемых проводниках дополнительно легируется химическими элементами (вольфрам, углерод,

алюминий, титан, кремний, бор), входящими в состав взрываемых материалов и основы. Выявлено выделение мелкодисперсных частиц карбидов вольфрама из пересыщенного твёрдого кобальтового раствора. Увеличение степени легирования кобальтовой связующей приводит к стабилизации ГЦК решётки (β -Co), что положительно влияет на эксплуатационную стойкость карбидовольфрамовых твёрдых сплавов. Изменения в кобальтовой связующей связаны также с образованием деформационных полос скольжения и дислокаций.

9. Для практического использования разработаны: способ закалки твёрдого сплава (патент РФ 229426); способ закалки твёрдого сплава на основе карбида вольфрама (патент РФ 2355513); способ закалки твёрдого сплава (патент РФ 2356693); способ закалки твёрдого сплава на основе карбида вольфрама (патент РФ 2392342); способ поверхностного упрочнения вольфрамокобальтового твёрдосплавного инструмента (патент РФ 2398046); способ поверхностной обработки вольфрамокобальтового твёрдосплавного инструмента (патент РФ 2405061); способ получения изделия из многослойного твёрдого сплава на основе карбида вольфрама (патент РФ 2401720); способ поверхностного упрочнения вольфрамокобальтового твёрдосплавного инструмента (патент РФ 2398046); способ поверхностной обработки вольфрамокобальтового твёрдосплавного инструмента (патент РФ 2405061).

10. На основе обобщения результатов теоретических и экспериментальных исследований разработаны технологии поверхностного упрочнения с применением концентрированных потоков энергии, даны рекомендации по совершенствованию технологического процесса объемной термической обработки карбидовольфрамовых твердых сплавов на основе применения водополимерных закалочных сред для бурового, горно-режущего, штампового и металлорежущего инструментов. Разработанные технологии внедрены и освоены в условиях ООО «Технокомплекс-НК» (г. Новокузнецк), ФГУП «НПЦ газотурбостроения «Салют» – филиал «Омское моторостроительное объединение им. П.И. Баранова», ООО «Механообработка» (г. Прокопьевск). Совокупный эко-

номический эффект от ожидаемых и внедрённых мероприятий на предприятиях составляет 4,9 и 3,475 млн. рублей в год соответственно.

11. Результаты теоретических и экспериментальных исследований внедрены в учебный процесс в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» и используются при подготовке аспирантов по направлению подготовки 22.06.01 – Технологии материалов.

Список литературы

1. ГОСТ 3882-74 (ИСО 513-75, СТ СЭВ 1251-78, СТ СЭВ 5015-85) Сплавы твёрдые спечённые. Марки. – Введ. 01.01.76. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 9 с.
2. Панов В.С. Технология и свойства спечённых твёрдых сплавов и изделий из них / В.С. Панов, А.М. Чувилін, В.А. Фальковский. – М.: МИСиС, 2004. – 464 с.
3. Линенко-Мельников Ю.П. К вопросу о механизме разрушения горных пород в шпуре применительно к штырьевым коронкам / Ю.П. Линенко-Мельников // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им В.Н. Бакуля, ИПЦ Алкон НАНУ, 2003. – С. 273 – 279.
4. Лисовский А.Ф. Образование дефектов в твёрдосплавной вставке буровой коронки / А.Ф. Лисовский, Ю.П. Линенко-Мельников // Сверхтвёрдые материалы. – 2004. – № 3. – С. 84 – 90.
5. Jonsson H. Wear of cemented carbide bits during percussive drilling in magnetite-rich ore / H. Jonsson // *Pranseeberichte fur Pulvermetall.* – 1976. – № 2. – P. 108 – 134.
6. Хрущёв М.М. Абразивное изнашивание / М.М. Хрущёв, М.А. Бабичев. – М.: Наука, 1970. – 251 с.
7. Боуден Ф.П. Трение и смазка твёрдых тел / Ф.П. Боуден, Д. Тейбор. – М.: Машиностроение, 1968. – 543 с.
8. Лаврентьев А.И. О связи абразивной износостойкости материалов с их физико-механическими свойствами / А.И. Лаврентьев // Трение и износ. – 1980. – № 5. – С. 878 – 883.
9. Лоладзе Т.Н. Прочность и износостойкость режущего инструмента / Т.Н. Лоладзе. – М.: Машиностроение, 1982. – 272 с.
10. Лошак М.Г. Влияние степени смежности карбидной фазы на формирование в твёрдых сплавах при охлаждении после спекания напряжённо-

деформированного состояния / М.Г. Лошак, С.Б. Полотняк, Л.И. Александрова // Сверхтвёрдые материалы. – 2006. – № 1. – С. 30 – 37.

11. Gucer D.E. An Application of fracture statistics to the microstructure of cemented carbides / D.E. Gucer, J. Gurland // Jernkontoret Annaler. – 1963 . – № 147. – P. 11–15.

12. Травушкин Г.Г. Взаимосвязь характеристик контролируемого разрушения некоторых твёрдых сплавов и их структуры / Г.Г. Травушкин, К.С. Чернявский, В.Н. Турчин // Проблемы прочности. – 1975. – № 2. – С. 105 – 107.

13. Idesman A.V. Fimite element procedure for solving contact thermoplastic problems at large strain, normal and high pressures / A.V. Idesman, V.I. Levitas // Comp. Idesman IdesmanMeth. In Appl. Mech. And Eng. – 1995. – 126. – P. 39 –66.

14. Лошак М.Г. Численное моделирование напряжённо-деформированного состояния / М.Г. Лошак, С.Б. Полотняк, Л.И. Александрова // Сверхтвёрдые материалы. – 2005. – № 4. – С. 30 – 40.

15. Sarin V.K. On the deformation of WC-Co cemented carbides / V.K. Sarin, T. Johannesson // Met. Sci. – 1975. – № 9. – P. 472 – 476.

16. Лисовский А.Ф. Спечённые твёрдые сплавы: самоорганизация дефектов и концепция формирования структуры / А.Ф. Лисовский // Сверхтвёрдые материалы. – 2001. – № 6. – С. 48 – 53.

17. Лисовский А.Ф. О повышении работоспособности твёрдосплавного горнорезающего инструмента / А.Ф. Лисовский // Сверхтвёрдые материалы. – 2000. – № 5. – С. 15 – 20.

18. Manlang L. Difraction-contrast study of microstructure and deformation process of WC-Co cemented carbide / L. Manlang, H. Xiaoying, D. Shitian [et al] // Int. Refr. Hard Met. – 1983. – № 3. – P. 129 – 132.

19. Johannesson B.J. Subcritical crack growth and plastic deformation in the fracture of hard metals / B.J. Johannesson, R. Warren // Mater. Sci. Engin. A. – 1988. – 105/106. – P. 353 – 361.

20. Rowcliffe D.J. Compressive deformation and fracture in WC materials / D.J. Rowcliffe, V. Jayaram, M.K. Hibbs, R. Sinclair // Mater. Sci. Engin. A. – 1988. – 105/106. – P. 299 – 303.
21. Vassel C.H. Binder deformation in WC- (Co, Ni) cemented carbide composites / C.H. Vassel, A.D. Krawitz, E.F. Drake, E.A. Kenik // Metall. Trans. A. – 1985. – 16. – P. 2309 – 2327.
22. Кабалдин Ю.Г. Структурно-энергетический подход к процессу изнашивания твёрдых сплавов / Ю.Г. Кабалдин // Машиностроение. – 1986. – № 4. – С. 127– 131.
23. Иванова В.С. Количественная фрактография / В.С. Иванова, А.А. Шанявский. – Челябинск: Metallurgia, 1988. – 400 с.
24. Лошак М.Г. Критерий долговечности твёрдосплавных элементов аппаратов высокого давления для синтеза сверхтвёрдых материалов / М.Г. Лошак // Сверхтвёрдые материалы. – 2002. – № 4. – С. 61–70.
25. Лебедев А.А. К выбору допускаемых напряжений при расчёте конструкций по критерию статической прочности / А.А. Лебедев, Э.В. Чечин // Проблемы прочности. – 1980. – № 4. – С. 32 – 34.
26. Lisovsky A.F. Physico-chemical bases of forming nanostructures in the binding phase of cemented carbides / A.F. Lisovsky // Science Hard Mater. – 1998. – № 4. – P. 115 – 118.
27. Иванова В.С. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова, А.С. Баканкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
28. Чернявский К.С. Распространение трещин в структуре сплавов WC-Co при различных видах нагружения. Исследование и разработка твёрдых сплавов / К.С. Чернявский, В.И. Туманов, Л.А. Конюхова [и др.] // Науч. тр. ВНИИТС. – М.: Metallurgia, 1988. – С. 24 – 32.
29. Lisovsky A.F. Composition and structure of cemented carbides produced by MMI-process / A.F. Lisovsky, N.V. Tkachenko // Powder Metall. Int. – 1991. – № 3. – P. 157– 161.

30. Lisovsky A.F. On the use of the MMI-phenomenon for the of nanostructures in WC-Co cemented carbides / A.F. Lisovsky, N.V. Tkachenko // *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*. – 1997. № 15. – P. 227– 235.

31. Lisovsky A.F. Formation of gradient structure in cemented carbides: theory and practice / A.F. Lisovsky // *Proc. European Conference on Advances in Hard Materials production*. – Turin, 1999. – P. 301 – 306.

32. Лисовский А.Ф. Формирование мезоструктур в спечённых твёрдых сплавах / А.Ф. Лисовский // *Порошковая металлургия*. – 2001. – № 1–2. – С. 91–99.

33. Куш В.И. Моделирование мезоструктуры в спечённых твёрдых сплавах / В.И. Куш, А.Ф. Лисовский, С.И. Шестаков // *Сверхтвёрдые материалы*. – 2003. – № 3. – С. 32 – 40.

34. Лисовский А.Ф. Методы формирования мезоструктур в спечённых твёрдых сплавах и их свойства (обзор) / А.Ф. Лисовский // *Сверхтвёрдые материалы*. – 2003. – № 4. – С. 4 –10.

35. Deng X. Mechanical properties of a hybrid cemented carbide composite / X. Deng et al. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. – 2001. – № 19. – P. 547– 552.

36. Fand Z.Z. Fracture resistant super hard materials and hardmetals composite with functionally designed microstructure / Z.Z. Fand et al. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. – 2001. – № 19. – P. 453 – 459.

37. Pat. 6248149 USA, B1. Hardfacing composition for earth-boring bits using macrocrystalline tungsten carbide and spherical cast carbide / A.J. Massey, J.L. Overstreet. // *Publ. Jun.19*. – 2001.

38. Головчан В.Т. Механика композитов: в 12 т.: Т.1. Статика материалов / В.Т. Головчан, А.Н. Гузь, Ю.Н. Коканенко [и др.]. – Киев: Наукова Думка, 1993. – 456 с.

39. Горбачёва Т.Б. О влиянии температурных условий получения W и WC на тонкую структуру порошков и WC-фазы в сплавах WC-Co / Т.Б. Горбачёва [и др.] // *Порошковая металлургия*. – 1977. – № 10. – С. 70 – 76.

40. Чистяков В.А. Новые марки твёрдых сплавов для армирования горного инструмента / В.А. Чистяков // Цветная металлургия. – 1998. – № 8. – С. 56 – 58.
41. Лисовский А.Ф. О повышении работоспособности твёрдосплавных вставок горного инструмента / А.Ф. Лисовский // Инструм. світ. – 2000. – № 8. – С. 24 – 27.
42. Lisovsky A.F. Composition and properties of (Ti,W)C – WC-Co sintered carbides alloyed by MMI-process / A.F. Lisovsky, T.E. Gracheva, V.N. Kulakovsky // Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials. – 1995. № 13. – P. 379 – 383.
43. Лисовский А.Ф. Свойства спечённых твёрдых сплавов, легированных по технологии обработки металлическими расплавами / А.Ф. Лисовский // Сверхтвёрдые материалы. – 1999. – № 4. – С. 3 – 15.
44. Мультианов А.С. Особокрупнозернистые сплавы WC-Co для оснащения породоразрушающего инструмента горных машин / А.С. Мультианов // Физ. мезомех: Международный журнал. – 2002. – V. 5, № 4. – С. 113 – 116.
45. Тологин А.И. Новый подход к процессу получения ультратонких твёрдых сплавов и композитов / А.И. Тологин, А.В. Лаптев // Мир техники и технологии: Междунар. технич. журнал. – 2004. – № 12. – С. 36 – 37.
46. Исследование структуры и свойств твёрдых сплавов на основе карбида вольфрама со связкой, содержащей рений, испытания сплавов в производственных условиях: Отчёт о НИР / Чапорова И.Н., Кудрявцева Н.А. – ВНИИТС, 1979. – 102 с.
47. Верещака А.С. Обработка труднообрабатываемых материалов инструментом из твёрдого сплава с Re-Co-связкой повышенной теплостойкости и нано-структурированным износостойким покрытием / А.С. Верещака, А.В. Дачева, А.И. Аникеев // Материалы Междунар. науч.-техн. конференции «Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров», посвящённой 145-летию МГТУ «МАМИ»: сб. докл. – М.: – 2010. – С. 39 – 45.

48. Chenguang L. Microstructure and properties of ultrafine WC-0,6 VC-10 Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquid phase sintering / L. Chenguang, K. Erich, Y. Guansen, D. Boro // J. Alloys and Compounds. – 2004. – № 1–2. – P. 98 – 102.

49. Лошак М.Г. Прочность и долговечность твёрдых сплавов / М.Г. Лошак. – Киев: Наукова Думка, 1984. – 328 с.

50. Патент РФ 2264278, МПК В 22 F 3/12/С 22 С 1/04. Способ изготовления твёрдосплавных изделий / Аникин В.Н., Фадеев В.С., Аникин Г.В., Сенчихин В.К., Мокрицкий Б.Я. // № 2004132361/02; Заявл. 09.11.2004; Оpubл. 20.11.2005.

51. Крючков П.М. Совершенствование твёрдого сплава для буровых работ за счёт применения вакуумного спекания в сочетании с легированием карбидом тантала / П.М. Крючков // Физ. мезомех.: Междунар. журнал. – 2002. – № 4. – С. 117– 121.

52. Патент РФ 270737, МПК В 22 F 3/12/С 22 С 29/02. Способ изготовления твёрдого сплава на основе карбида вольфрама и сложного карбонитрида титана-тантала-вольфрама / Пантелеев И.Б., Данилович Д.П., Орданьян С.С.; ГОУ ВПО «С-Петербург. гос. технол. ин-т // № 2004123000/02; Заявл. 26.07.2004; Оpubл. 27.02.2006.

53. Патент Германия 10135790, МПК С 22 С 29/08 В 28 D 5/02. Мелкозернистый спечённый твёрдый сплав, способ его получения и применение. Feinkorniges Sinterhartmetall, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung / Heinrich Hans-Wilm, Wolf Manfred, Schmidt Dieter; KENNAMETAL INC., Latrobe, Pa., US // № 10135790.7; Заявл. 23.07.2001; Оpubл. 20.02.2003.

54. Орданьян С.С. Структура и свойства твёрдых сплавов WC–TiN–Co / С.С. Орданьян, Т.Е. Андропова, М.А. Владимирова, И.Б. Пантелеев // Цв. мет.: Междунар. науч.-техн. и произв. журнал. – 2004. – № 8. – С. 105 – 108.

55. Патент РФ 2270736, МПК В 22 F 3/12/С 22 С 29/02. Способ изготовления твёрдого сплава на основе карбида вольфрама и сложного карбонитрида титана-вольфрама / Пантелеев И.Б., Перевислов С.Н., Орданьян С.С.; ГОУ ВПО

«С-Петербург. гос. технол. ин-т // № 2004122999/02; Заявл. 26.07.2004; Оpubл. 27.02.2006.

56. Пантелеев И.Б. Твёрдые сплавы на основе карбида вольфрама и сложного карбонитрида титана (вольфрама) / И.Б. Пантелеев, М.А. Владимирова, О.И. Шаврова, С.С. Орданьян // Цв. мет.: Междунар. науч.-техн. и произв. журнал. – 2004. – № 8. – С. 100 –105.

57. Патент Германия 10225521, МПК С 22 С 29/04. Твёрдый сплав, на изделия из которого наносится покрытие, и процесс его изготовления. Hartmetall-Substratkorper und Verfahren zu dessen Herstellung / Dieter Kassel, Werner Daub Hans, Klaus Dreyer, Klaus Rodiger, Walter Lengauer, Mariann Lovonyak; Widia GmbH // № 10225521.0; Заявл. 10.06.2002; Оpubл. 18.12.2003.

58. Перевислов С.Н. Твёрдые сплавы в системе $WC-W_{1-x}Zr_xC_{1-y}N_y-Co$ / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, С.С. Орданьян // Материалы Междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах»: сборник докладов.– Кемерово. – 2004. – С. 610 – 612.

59. Патент США 6372012, МПК С 22 С 26/00. Твёрдый сплав со сверхтвёрдым наполнителем и способ его получения. Superhard filler hardmetal including a method of making / M. Shivanand, J.W. Eason, R.W. Britzke; Kennametal Inc. // № 09.616112; Заявл. 13.07.2000; Оpubл. 16.04.2002; НПК 75/236.

60. 14. Патент Украина 32025, МПК С 22 С 29/08 В 24 D 3/06. Спеченный твёрдый сплав / Лисовский А.Ф.; Ин-т сверхтвёрдых матер. НАНУ // № 98126598; Заявл. 15.12.1998; Оpubл. 15.12.2000.

61. Патент Украина 32026, МПК С 22 С 29/08 В 24 D 3/06. Спеченный твёрдый сплав / Лисовский А.Ф.; Ин-т сверхтвёрдых матер. НАНУ // № 98126599; Заявл. 15.12.1998; Оpubл. 15.12.2000.

62. Патент Украина 32025, МПК С 22 С 29/08 В 24 D 3/06. Спеченный твёрдый сплав / Лисовский А.Ф.; Ин-т сверхтвёрдых матер. НАНУ // № 98126847; Заявл. 15.12.1998; Оpubл. 15.12.2000.

63. Edwards R. The solid solubilities of some stable carbides in cobalt, nickel and iron at 1250 °C / R. Edwards, T. Raine // Plansee-Seminar «De re metallica». – Wein. – 1953. – S. 232 – 243.

64. Бабич М.М. Неоднородность твёрдых сплавов по содержанию углерода и её устранение / М.М. Бабич. – Киев: Наукова Думка, 1975. – 175 с.

65. Rautala P. Tungsten-cobalt-carbon system / P. Rautala, J.T. Norton // J. Met. – 1952. – v. 4. – № 10. – P. 1045 – 1050.

66. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спечённых твёрдых сплавов / В.И. Третьяков. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.

67. Чапорова И.Н. О влиянии состава металлокерамических твёрдых сплавов WC-Co и WC-Ni / И.Н. Чапорова [и др.] // Твёрдые сплавы. – 1962. – № 2. – С. 90 – 104.

68. Чапорова И.Н. Влияние скоростей охлаждения после спекания на свойства сплавов WC-Co (Ni) / И.Н. Чапорова, Е.А. Щетилина // Твёрдые сплавы. – 1962. – № 4. – С. 237 – 248.

69. Муха И.М. Влияние скоростей охлаждения на качество твёрдых сплавов / И.М. Муха, Л.Г. Глоба // Порошковая металлургия. – 1971. – № 5. – С. 91–94.

70. Креймер Г.С. О влиянии термообработки и скорости охлаждения в процессе спекания на свойства твёрдых сплавов карбид вольфрама-кобальт / Г.С. Креймер, О.С. Сафонова // Твёрдые сплавы. – М.: Металлургия, 1964. – С. 152 – 160.

71. Jonsson H. Composition and microstructure of binder phases of slowly cooled WC-Co cemented carbides / H. Jonsson // Planseeber. Pulvermet. – 1973. – № 23. – P. 187– 208.

72. Rudiger O. L'apport des recherches fondamentales an developpement des metaux durs / O. Rudiger, H.E. Exner // Mater. Technic. – 1975. – P. 122 – 143.

73. Ковальский А.Е. Старение сплавов WC-Co / А.Е. Ковальский, Л.К. Пивоваров // Твёрдые сплавы. – 1962. – № 4. – С. 268 – 274.

74. Jonsson H. Studies of the binder phases in WC-Co cemented carbides heat-treated at 650 °C / H. Jonsson // Powder met. – 1972. – № 29. – P. 1 – 10.

75. Лошак М.Г. Упрочнение твёрдых сплавов / М.Г. Лошак, Л.И. Александрова. – Киев: Наукова Думка, 1977. – 147 с.

76. Лошак М.Г. Технологические аспекты термообработки твёрдых сплавов в спечённом состоянии / М.Г. Лошак, Л.И. Александрова // Порошковая металлургия. – 2006. – № 9/10. – С. 115 – 127.

77. Яновский И.И. Исследование влияния термической обработки на качество твёрдого сплава / И.И. Яновский, Э.М. Патрикеева // Материалы Всесоюзн. науч.-технич. совещ. по проблемам повышения стойкости бурового инструмента: сб. докл. – Новокузнецк. – 1975. – С. 25 – 26.

78. Бондаренко В.П. Влияние методов упрочнения на эксплуатационную долговечность твёрдосплавных матриц типа тороид / В.П. Бондаренко [и др.] // Сверхтвёрдые материалы. – 1988. – № 2. – С. 21 – 24.

79. Триандафилиди И.И. Повышение прочности сплава ВК 15 вибрационной и термовибрационной обработками / И.И. Триандафилиди, В.И. Кармалюк // Физ.-хим. механика материалов. – 1974. – № 2. – С. 117– 118.

80. Щетилина Е.А. Влияние термической обработки на свойства сплава ВК 11В / Е.А. Щетилина, О.И. Сереброва, К.Ф. Кузнецова // Материалы по металлосплавлению и технологии изготовления металлокерамических твёрдых сплавов, тугоплавких металлов и соединений на их основе: сб. докл. – М.: ЦНИИ-цветмет, 1963. – Ч.2. – С. 44 – 53.

81. Патент РФ 2181643, МПК. В 22 F 3/24. Способ упрочнения изделий из карбидосодержащих сплавов / Коршунов А.Б. [и др.]; НИИ мех. МГУ им. М.В. Ломоносова // № 2000109375/02; Заявл. 17.04.2000; Оpubл. 27.04.2002.

82. Александрова Л.И. Влияние термоциклической обработки карбидовольфрамовых твёрдых сплавов на их структуру и свойства / Л.И. Александрова, В.П. Бондаренко, Т.В. Наюк [и др.] // Сверхтвёрдые материалы. – 2006. – № 2. – С. 3 – 11.

83. Чеховой А.Н. Квазиаморфный металлокерамический инструмент нового поколения / А.Н. Чеховой, Т.И. Прокопова, В.М. Бычков // Конструкции из композиционных материалов. – 1999. – № 3. – С. 49 – 53.

84. Патент РФ 2299927, МПК. С 2 С 14/02. / Богодухов С. И., Гарипов В.С., Попов А.В., Шеин Е.А.; ГОУ ВПО «Оренбургский государственный университет» // № 2005135760 /02; Заявл. 17.11.2005; Оpubл. 27.05.2007.

85. Рябчиков С.Я. Повышение износостойкости породоразрушающего инструмента путём обработки его жидким азотом / С.Я. Рябчиков, С.С. Сулакшин, К.И. Борисов // Техника и технология геолого-разведочных работ (ВИ-ЭМС). – 1981. – Вып.11. – С. 1 – 6.

86. Рябчиков С.Я. Повышение износостойкости породоразрушающего инструмента различными физическими способами / С.Я. Рябчиков // Техника и технология геолого-разведочных работ: Обзор информ. М.: МГП «Геоинформ-марк». – 1993. – Вып.1. – 36 с.

87. Хижняк В.Г. Строение и некоторые свойства диффузионных покрытий титана, ванадия, хрома и бора на твёрдых сплавах / В.Г. Хижняк, В.Ю. Долгих, В.И. Король [и др.] // Научные вести национ. техн. ун-та Украины «Киевский политехнический институт». – Киев. – 2002. – № 1. – С. 74 – 79.

88. Shourong L. Dynamic roentgenophased analysis of hard-facing alloy's WC-Co boronizing with rare-earth metals / Liu Shourong, Hao Jianmin, Chu Liang-ing, Song Juntaing // Zhongguo xitu xuebao. J. Chin. Rare Earth Soc. – 2002. – V. 20, № 1. – P. 26 – 29.

89. Shourong L. Mechanism of hard-facing alloy's WC-Co boronizing with rare-earth metals / Liu Shourong, Hao Jianmin, Chu Liang-ing, Song Juntaing // Xiyou jinshu cailiao ya gongcheng. Rare Metal. Mater. and Eng. – 2003. – V. 32. – № 4. – P. 305 – 308.

90. Shourong L. Phase analysis of cemented carbide WC-Co boronised with yttrium / Liu Shourong, Hao Jianmin, Chu Liang-ing, Song Juntaing // J. Chin. Rare Earths Soc. – 2002. – V. 40. – № 4. – P. 287 – 290.

91. Яценко А.С. Изучение коррозионной стойкости твёрдых сплавов с покрытием нитрид титана / А.С. Яценко, С.И. Марчук // *Металловедение чёрных и цветных сплавов: сб. науч. тр. вып. 9*, Донецк: Донецк. нац. техн. ун-т. – 2003. – С. 29 – 33.
92. Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойким покрытием / А.С. Верещака. – М.: Машиностроение, 1993. – 368 с.
93. Верещака А.С. Повышение эффективности инструмента путём управления составом, структурой и свойствами покрытий / А.С. Верещака, А.А. Верещака // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2005. – № 9. – С. 9 – 18.
94. Табаков В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента / В.П. Табаков. – М.: Машиностроение, 2008. – 311 с.
95. Верещака А.С. Некоторые методологические принципы создания функциональных покрытий для режущих инструментов. В кн.: «Современные технологии в машиностроении». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2007. – С. 210 – 231.
96. Патент РФ 93038773, МПК С 23 С 12/00. Способ получения износостойкого покрытия / Калашникова Л.В. // № 93038773/02; Заявл. 29.07.1993; Опубл. 20.11.1996. Бюл. № 32, С.35.
97. Чеховой А.Н. Квазиаморфный металлокерамический инструмент нового поколения / А.Н. Чеховой, Т.И. Прокопова, В.М. Бычков // *Конструкции из композиционных материалов*. – 1999. – № 3. – С. 49 – 53.
98. Андриюшин С.Г. Механические характеристики адгезионных соединений буферных тонкоплёночных покрытий с твёрдосплавными подложками / С.Г. Андриюшин, А.В. Касаткин, В.М. Кучумова [и др.] // *Материаловедение*. – 2003. – № 6. – С. 43 – 51.
99. Круглов А.И. Разработка структуры и состава модифицированного слоя рабочих поверхностей металлокерамических твёрдосплавных режущих инструментов / А.И. Круглов, И.А. Сенчило, А.М. Фомичёв // *Инструмент и технологии*. – 2004. – № 17– 18. – С. 100 – 103.

100. Патент РФ 2010888, МПК С 23 С 16/32, С 23 С 16/40, В 22 F 7/06. Режущая пластина на основе спечённого твёрдого сплава с покрытием / Кристофер Четфилд, Линдстрем, Мате Съестранд, Марианна Коллинз; Сандвик Актиеболаг // № 4830310/02; Заявл. 15.06.1990; Оpubл.15.04.1994

101. Патент ЕПВ 1531187, МПК С 22 С 29/02. Вставка режущего инструмента с покрытием для механической обработки литых чугунов. Coated cutting tool insert for machining of cast irons / Larsson Andreas, Zackrisson Jenni; SECO TOOLS AB S – 73782 Fagersta. // № 044450310; Заявл. 15.03.2004; Оpubл.18.05.2005.

102. Патент РФ 2211879, МПК В 22 F 7/04, С 23 С 14/06. Способ получения твёрдосплавного инструмента / Фадеев В.С., Чигрин Ю.Н., Мокрицкий Б.Я. [и др.]; Гос. науч.-произв. предприятие «Технология». // № 2000133068/02; Заявл. 29.12.2000; Оpubл.10.09.2003

103. Патент США 6756111, МПК, В 32 В 9/00. Покрытый твёрдый сплав / Okada Yoshin, Moriguchi Hideki, Ikegaya Akihiko; Sumitomo Electric Ind. Ltd // № 09/980820; Заявл. 15.06.2000; Оpubл. 29.06.2004.

104. Патент Германия 10342364, МПК, С 22 С 29/08/ Изделие из твёрдого сплава или металлокерамики и процесс его изготовления / Lengauer Walter, Ucakar Vera, Kassel Dieter, Daub Hans Werner; Kennametal Widia GmbH & Co. KG // № 103 42 364.8; Заявл. 12.09.2003; Оpubл. 14.04. 2005.

105. Патент РФ 2302925, МПК В 22 F 3/26, С 22 С 29/00. Способ изготовления сменных многогранных пластин / Аникин В.Н., Золотарёва Н.Н., Казанцев Н.И. [и др.]; ФГУП ВНИИТС // № 2005137294/02; Заявл. 01.12.2005; Оpubл.20.07.2007

106. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спечённых твёрдых сплавов и изделий из них / В.С. Панов, А.М. Чувилин. – М.: МИСиС, 2001. – 384 с.

107. Патент РФ 2004116008, МПК С 23 С 14/06, С 23 С 14/48. Режущий инструмент с многослойным покрытием / Табаков В.П., Циркин А.В., Чихранов

А.В.; ГОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет» // № 2004116008/02; Заявл. 25.05.2004; Оpubл.27.02.2006

108. Патент РФ 2138396, МПК В 32 В 18/00, С 23 С 14/24, С 23 С 16/22, С 23 С 16/56, В 23 Р 15/28. Подложка с алмазным покрытием / Кулландер Грегор, Рейнер Ингрид, Брэндруп-Уогнсен Хелен; Сандвик АБ // № 96112963/02; Заявл. 08.07. 1994; Оpubл.27.09.1999

109. Патент РФ 96114978, МПК В 24 D 17/00, В 32 В 9/00, В 23 В 27/00. Инструмент с алмазным покрытием и способ его изготовления / Джордж П. Грэб, Вильям М. Мелэго, Эдвард Дж. Олес [и др.]; Кеннаметал Инк. // № 96114978/02; Заявл. 30.06.1996; Оpubл.10.09.1998

110. Патент РФ 2167262, МПК Е 21 В 10/50, В 23 К 35/02, В 22 D 19/06, В 24 D 3/06, В 24 D 3/34. Наплавка твёрдым сплавом с покрытыми алмазными частицами (варианты), присадочный пруток для наплавки твёрдым сплавом, способ наплавки твёрдым сплавом (варианты), коническое шарошечное долото для вращательного бурения (варианты), коническая шарошка / Ленгфорд Джеймс В. Мл., Дельвиче Роберт; Дрессер Индастриз // 98104065/03; Заявл. 29.07. 1996; Оpubл.20.05.2001

111. Корнеев К.Е. Буровые долота: Справочник / К.Е. Корнеев, П.А. Палий. – М.: Недра, 1965. – 65 с.

112. Корнилов Н.И. Породоразрушающий инструмент для геологоразведочных скважин: Справочник / Н.И. Корнилов [и др.]. – М.: Недра, 1979. – 322 с.

113. Патент США 6358624, МПК В 22 F 7/00. Инструмент из поликристаллического алмаза / Yoshida Katsuhito, Shiraishi Junichi, Nakai Tetsuo Sumitomo; Electric Ind., Ltd // № 09/571173; Заявл. 16.05. 2000; Оpubл. 19.03. 2002

114. Воронцов П.А. О целесообразности импульсно-лазерного упрочнения металлокерамических твёрдых сплавов / П.А. Воронцов, В.М. Гончаров, М.Н. Шагров // Сб. науч. тр. Серия: Естественнонауч.: Сев. Кавк. гос. техн. ун-т. – 2005. – № 1. – С. 77 – 80.

115. Гуреев Д.М. Исследование структурных превращений в твёрдом сплаве ВК8 в зоне импульсной лазерной обработки / Д.М. Гуреев, В.А. Катунин, А.П. Лалетин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1986. – № 5. – С. 46 – 50.

116. Григорьянц А.Г. Исследование напряжённого состояния карбидной фазы твёрдого сплава ВК6 при импульсной лазерной обработке / А.Г. Григорьянц, С.И. Ярьско // Сверхтвёрдые материалы. – 1991. – № 1. – С. 49 – 56.

117. Ярьско С.И. Изменение тонкой структуры карбидной фазы твёрдых сплавов системы WC-Co при лазерной обработке / С.И. Ярьско, Т.К. Кобелева // Сверхтвёрдые материалы. – 1996. – № 1. – С. 52 – 57.

118. А.с. 1752514 СССР, МКМ В22F3/24, С22F3/00. Способ обработки вольфрамокобальтового твёрдосплавного инструмента / С.И. Ярьско // Опубл. 07.08.92, Бюл. № 29.

119. Исхакова Г.А. Исследование высокоскоростной деформации карбида вольфрама / Г.А. Исхакова, В.И. Синдеев // Сверхтвёрдые материалы. – 1983. – № 5. – С. 49 – 54.

120. Гуреев Д.М. О состоянии тонкой структуры карбидов в твёрдом сплаве ВК8 в зоне импульсной лазерной обработки / Д.М. Гуреев, А.П. Лалетин, В.Н. Чулкин, С.И. Ярьско // Физика и химия обработки материалов. – 1987. – № 6. – С. 36 – 40.

121. Нестеренко В.П. Электрическая прочность полиоксидных структур, сформированных на поверхности композиционных материалов при нагревании после предварительной лазерной обработки / В.П. Нестеренко, К.П. Арефьев, А.А. Кондратюк, В.И. Меркулов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 5. – С. 9 – 13.

122. Ramkumar J. Enhancing the metallurgical properties of WC insert (K-20) cutting tool through microwave treatment / J. Ramkumar, S. Aravindan, S.K. Malhotra, R. Krishnamurthy // Mater. Lett. – 2002. – 53, № 3. – P. 200 – 204.

123. Иванов А.Н. Влияние скоростной термообработки на тонкую структуру карбида вольфрама в твёрдом сплаве ВК 8 / А.Н. Иванов, А.Б. Коршунов,

М.М. Яковцова // Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий: 6 Межгосуд. Семина.: сб. науч. тр. Обнинск: – 2001. – С. 21.

124. Полещенко К.Н. Изменение трибологических свойств металлокерамических твёрдых сплавов ионно-плазменной и ионно-лучевой обработкой / К.Н. Полещенко, С.Н. Поворознюк, А.О. Бобой, Ю.Ф. Иванов // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 2. – С. 5 – 8.

125. Патент РФ 2004119467, МПК В 23 В 27/04, С 23 С 14/46, С 23 С 14/58. Режущий инструмент с покрытием / Табаков В.П., Циркин А.В., Чихранов А.В., Власов С.Н., Смирнов М.Ю.; ГОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет» // № 2004119467/02; Заявл. 25.06.2004; Опубл. 10.01.2006

126. Бобой А.О. Комплексная модификация твёрдосплавных режущих инструментов с использованием ионных пучков высокой удельной мощности / А.О. Бобой, К.Н. Полещенко, С.Н. Поворознюк [и др.] // Материалы и технологии 21-го века: сб. науч. тр. Ч.1. Пенза: Изд-во Приволж. Дом знаний. – 2001. – С. 87– 89.

127. Ремнёв Г.Е. Исследование структуры твёрдого сплава на основе карбидов вольфрама и титана, подвергнутого мощному импульсному ионному облучению / Г.Е. Ремнёв, Б.С. Семухин, В.К. Струц [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 5. – С. 19 – 22.

128. Иванов А.Н. Структурные изменения в твёрдом сплаве ВК8 при ионном облучении / А.Н. Иванов, В.С. Хмелевская, И.А. Антошина, А.Б. Коршунов // Перспективные материалы. – 2003. – № 1. – С. 89 – 92.

129. Тарбоков В.А. Модифицирование твёрдосплавных пластин на основе карбида вольфрама мощным импульсным ионным пучком / В.А. Тарбоков, Г.Е. Ремнёв, П.В. Кузнецов // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 3. – С. 11 – 17.

130. Царёва И.Н. Влияние параметров мощного ионного пучка на изменение поверхностных свойств твёрдого сплава Т14К8 / И.Н. Царёва, И.Г. Рома-

нов, М.Ю. Овсянников, В.Л. Кутузов // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. – 2005. – № 9. – С. 84 – 89.

131. Гнусов С.Ф. Модификация структуры и механических свойств твёрдого сплава сильноточным электронным пучком / С.Ф. Гнусов, Ю.Ф. Иванов // Металлы. – 1998. – № 5. – С. 95 – 99.

132. Петренко П.В. Влияние радиационных дефектов на структурно-фазовые превращения в твёрдых сплавах WC-Co / П.В. Петренко, А.Л. Грицкевич, Н.П. Кулиш, Н.А. Мельникова [и др.] // Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий: 6 Межгосуд. семинар: сб. науч. тр. Обнинск: – 2001. – С. 85.

133. Петренко П.В. Структурно-фазовые превращения в твёрдых сплавах WC-Co при облучении низкопоточным электронным пучком / П.В. Петренко, Ю.Е. Грабовский, А.Л. Грицкевич, Н.П. Кулиш [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 3. – С. 29 – 39.

134. Петренко П.В. Влияние электронного облучения на структуру и прочностные характеристики сплава T15K6 / П.В. Петренко, А.Л. Грицкевич, Ю.Е. Грабовский, Н.П. Кулиш [и др.] // Металлофизика и новые технологии. – 2003. – № 4. – С. 471 – 484.

135. Патент РФ 2220819, МПК В 22 F 3/24. Способ обработки изделий из твёрдых сплавов на основе монокарбида вольфрама / Коршунов А.Б., Жуков Ю.Н., Голубцов И.В., Самохвалов Г.В. [и др.]; Федер. Гос. унитар. предприятие НИИ приборов М-ва по атомной энергии РФ // № 2002108575/02; Заявл. 04.04.2002; Оpubл.10.01.2004

136. Патент РФ 2092282, МПК В 22 F 3/24. Способ упрочнения твёрдосплавного инструмента / Мамонтов А.П., Чернов И.П., Рябчиков С.Я.; ГОУ ВПО «Томский политехнический университет» // № 96104810/02; Заявл. 12.03.1996; Оpubл.10.10.1997

137. Патент РФ 93057445, МПК В 22 F 7/08, В 22 3/24, С 23 С 4/18. Способ обработки пластин из твёрдых сплавов / Коршунов А.Б., Шамаев Б.В., Шо-

рин А.М., Шестериков С.А., Пикунов Д.В. [и др.] // № 93057444/02; Заявл. 28.12.1993; Оpubл. 27.03.1997

138. Тимошников Ю.А. Изменение структурно-фазового состояния сплава ВК8 под воздействием потока гамма-квантов / Ю.А. Тимошников, А.А. Клопотов, Ю.Ф. Иванов // Изв. вузов. Чёрная металлургия. – 2001. – № 4. – С. 40 – 43.

139. Патент РФ 2083330, МПК В 22 F 3/24, С 23 С 14/28. Способ обработки изделий из твёрдых сплавов / Коршунов А.Б., Шамаев Б.В., Шорин А.М., Шестериков С.А., Пикунов Д.В. [и др.]; НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова // № 93057310/02; Заявл. 28.12.1993; Оpubл. 10.07.1997

140. Патент РФ 2047666, МПК С 23 С 14/28. Способ обработки режущего инструмента из твёрдых сплавов / Коршунов А.Б., Шамаев Б.В., Шорин А.М., Шестериков С.А., Пикунов Д.В. [и др.] // № 93057445/10; Заявл. 28.12.1993; Оpubл. 10.11.1995

141. Патент РФ 1739642, МПК С 21 D 1/09. Способ поверхностной упрочняющей обработки металлических изделий / Памфилов Е.А.; Брянский технологический институт // № 4694678/02; Заявл. 24.05.1989; Оpubл. 27.01.2000

142. Патент РФ 2041025, МПК В 22 F 3/24, С 21 D 1/09. Способ обработки изделий из твёрдых сплавов / Вепрев А.А., Попов О.В., Власенков С.В., Станкой А.Г., Балла О.М.; Иркутский филиал НИИ авиационной технологии и организации производства // № 5068114/02; Заявл. 27.07.1992; Оpubл. 09.08.1995

143. Masao A. Planarization of a layer made by using electrical discharge machining / A. Masao, G. Akihiro, M. Naotake, S. Nagao // JSME Int. J.A. – 2003. – V. 46. – № 3. – P. 496 – 501.

144. Патент РФ 2155243, МПК С 23 С 14/48. Способ ионно-лучевой обработки изделий из твёрдых сплавов / Пучкарёва Л.Н., Турова А.И.. Институт физики прочности и материаловедения СО АН СССР // № 97120328/02; Заявл. 26.11.1997; Оpubл. 27.08.2000

145. Оликер В.Е. Влияние структуры и свойств порошков сплавов WC-Co на структуру и износостойкость детонационных покрытий / В.Е. Оликер, Е.Ф. Гречишкин, В.В. Полотай, М.Г. Лоскутов [и др.] // Порошковая металлургия. – 2004. – № 5 – 6. – С. 48 – 56.

146. Патент РФ 1707997, МПК С 23 С 14/48. Способ ионно-лучевой обработки режущего инструмента из твёрдых сплавов / Пучкарёва Л.Н., Полещенко К.П., Полетика М.Ф. Институт физики прочности и материаловедения СО АН СССР // № 4797578/21; Заявл. 08.01.1990; Оpubл. 20.01.1997

147. Патент РФ 1483979, МПК С 23 С 14/48. Способ ионно-лучевой обработки инструмента из сталей и твёрдых сплавов / Коротаев А.Д., Афанасьев Н.И., Колобов Ю.Р. [и др.] // № 4313007/21; Заявл. 29.07.1987; Оpubл. 20.06.1998.

148. Фальковский В.А. Нанокристаллические и ультрадисперсные порошки вольфрама, карбида вольфрама и волфрамокобальтовые твёрдые сплавы на их основе / В.А. Фальковский, Л.И. Клячко, В.А. Смирнов. – М.: ФГУПС ВНИИТС, 2004.

149. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: учеб. пособие / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 117 с.

150. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.

151. Андриевский Р.А. Сверхтвёрдые наноструктурные материалы на основе тугоплавких соединений / Р.А. Андриевский // Журнал функциональных материалов. – 2007. – Т. 1. – № 4. – С. 129 – 133.

152. Панов В.С. Нанотехнологии в производстве твёрдых сплавов (обзор) / В.С. Панов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 2. – С. 63 – 69.

153. Урбанович В.С. Структура и свойства нанокомпозитов на основе нитридов кремния и титана, спечённых при высоких давлениях / В.С. Урбанович [и др.] // Вторая Всерос. конф. по наноматериалам «НАНО-2007» СО РАН. – Новосибирск, 2007. – С. 249.

154. Физикохимия ультрадисперсных (нано) систем // Материалы 5-й Всерос. конф. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 250 с.
155. Bock A. Production and characterization of ultrafine WC powders / A. Bock, B. Zeiler // *Int. J. Refrac. Met. Hard Mater.* – 2002. – V. 20. – P. 23 – 30.
156. Блинков И.В. Нанодисперсные и гранулированные материалы, полученные в импульсной плазме / И.В. Блинков, А.В. Манухин. – М.: МИСиС, 2004.
157. Цветков Ю.В. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления / Ю.В. Цветков, Панфёров С.А. – М.: Наука, 1980. – 238 с.
158. Райченко А.И. Порошковая металлургия / А.И. Райченко. – Киев: Наукова думка, 1987. – 128 с.
159. Амосов А.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез как новейший технологический процесс получения нанопорошков / А.П. Амосов [и др.] // *Конструкции из композиционных материалов.* – 2006. – № 4. – С. 17 – 19.
160. Klyachko L.I. Fine and ultra fine hardmetals at Plansee / L.I. Klyachko // *Metal.Powder Report.* – 2001. – V. 56. – № 11. – P. 24.
161. Liu Y. Synthesis and tribological of electroless Ni-P-WC nanocomposite coatings / Y. Liu, Vid Q., Li Y. // *Surface and Coatings Technology.* – 2007. – V. 201. – № 16 – 17. – P. 7246 – 7251.
162. Борисенко Н.И. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем / Н.И. Борисенко, В.А. Молдавара // Материалы VI Всерос. (междунар) конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». – М.: МИФИ. – 2003. – 564 с.
163. Борисенко Н.И. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем / Н.И. Борисенко, С.В. Рягузов, Г.К. Петросян // Материалы VII Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». – М.: МИФИ. – 2006. – С. 243.
164. Самохин А.В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов / А.В. Самохин, Н.В. Алексеев, Ю.В. Цветков // *Химия высоких энергий.* – 2006. – № 2. – С. 120 – 125.

165. Цветков Ю.В. Термическая плазма в технологии нанодисперсных материалов / Ю.В. Цветков, Н.В. Алексеев, А.В. Самохин // Материалы Всерос. конф. по наноматериалам (НАНО 2007). – СО РАН. – Новосибирск, 2007. – С. 43.
166. Ban Z.-G. Synthesis and processing of nanostructured WC-Co materials / Z.-G. Ban, L.L. Shaw // J. Mater. Sci. – 2002. – V. 37, № 16. – С. 3397 – 3403.
167. Панов В.С. Технология и свойства спечённых твёрдых сплавов и изделий из них / В.С. Панов, А.М. Чувилин. – М.: МИСиС, 2002. – 427 с.
168. Коротаев А.Д. Наноструктурные и нанокомпозитные сверхтвёрдые покрытия / А.Д. Коротаев, В.Ю. Мошков, С.В. Овчинников [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8 – № 3. – С. 103 – 116.
169. Veprek S. The search for novel superhard materials / S. Veprek // J. Vac. Sci. Techn. – 1999. – V. 17(5). – P. 2401 – 2420.
170. Veprek S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposition / S. Veprek, M.G.J Veprek-Hejman, P. Kavrankova, J. Prohazka // Thin Solid Films. – 2005. – V. 476. – P. 1 – 29.
171. Musil J. Hard and superhard nanocomposite Al-Co-N films prepared by magnetron sputtering / J. Musil, H. Hruby, P. Zeeman // Surf. and Coats. – 1999. – V. 155. – P. 32 – 37.
172. Holubar P. Nanocomposite nc-TiAlSiN and nc-TiN-BN coatings their applications on substrates made of cemented carbide and results of cutting tests / P. Holubar, M. Jilek, M. Sima // Surf. and Coatings Technol. – 1999. – V. 120 – 121. – P. 184 – 188.
173. Vaz F. Residual stress in sputtered $Ti_{1-x}Si_xN_y$ films / F. Vaz, L. Rebouta, Ph.Goudea // Thin Solid Films. – 2002. – V. 402. – P. 195 – 202.
174. Jedrzejonski P. Relationship between the mechanical properties and the microstructure of nanocomposite, TiN/SiNi₃ coatings prepared by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition / P. Jedrzejonski, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu // Thin Solid Films. – 2003. – V. 426. – P. 150 – 159.

175. Mayrhofer P.H. A comparative study on reactive and non-reactive unbalance magnetron sputter deposition of TiN coatings / P.H. Mayrhofer, F. Kunc, J. Musil // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 415. – P. 151 – 159.

176. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3-х томах / Под общ. ред. И.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.

177. Shorokhova O.V. Termovit-M Water-polymer Quenching Fluid / O.V. Shorokhova, T.N. Oskolkova // *Steel in Translation*. – 2011. – Vol. 41. – № 4. – P. 291 – 293.

178. Банных О.А. Использование нетрадиционных охлаждающих жидкостей при термической обработке / О.А. Банных // *МиТОМ*. – 1986. – № 10. – С. 2 – 3.

179. Ежов В.М. Выбор экологически чистых полимерных водорастворимых закалочных сред взамен минеральных масел / В.М. Ежов // *МиТОМ*. – 1991. – № 4. – С. 8 – 10.

180. Горюшин В.В. О применении синтетических закалочных сред в промышленности (В помощь ИТР промышленных предприятий) / В.В. Горюшин // *МиТОМ*. – 1991. – № 4. – С. 10 – 13.

181. Кауфман В.Г. Технологические возможности закалки в экологически чистых водополимерных средах / В. Г. Кауфман, М.Б. Гутман, Р.Г. Гальцева [и др.] // *Электротехника*. – 1990. – № 10. – С. 44 – 47.

182. Эйсмонтт Ю.Г. Исследование охлаждающих сред, альтернативных закалочным маслам / Ю.Г. Эйсмонтт // *МиТОМ*. – 2000. – № 11. – С. 32 – 36.

183. Мерник Э.Б. Опыт использования закалочной среды вместо масла для крупногабаритных стальных заготовок / Э.Б. Мерник, Н.В. Якимов, Е.Э. Шестакова [и др.] // *МиТОМ*. – 1993. – № 4. – С. 7 – 8.

184. Божко А.Г. О влиянии вязкости водных растворов полимеров на охлаждающую способность / А.Г. Божко, О.А. Банных, М.Н. Тропкина [и др.] // *МиТОМ*. – 1983. – № 11. – С. 12 – 15.

185. Домнина Н.В. Современные закалочные среды для термической обработки различных сталей / Н.В. Домнина, А.С. Помельникова // Изв. вузов. Чёрная металлургия. – 2003. – № 10. – С. 23 – 26.
286. Астащенко В.И. Особенности охлаждающей способности водных растворов полимеров / В.И. Астащенко // Социально-экономические и технические системы. – 2007. – № 1. – С. 73 – 78.
187. Закамалдин А.А. Новые закалочные среды / А.А. Закамалдин, Ю.И. Кочуркина, Г.И. Тихонов // МиТОМ. – 1983. – № 1. – С. 9 – 14.
188. Сапунов К.Н. Новые закалочные среды на водной основе / К.Н. Сапунов, М.Г. Курмашов // МиТОМ. – 1984. – № 6. – С. 22 – 23.
189. Божко Г.Т. Сравнительная оценка эффективности закалочных сред на водной основе / Г.Т. Божко, О.А. Банных, Н.И. Кобаско // МиТОМ. – 1986. – № 10. – С. 21 – 25.
190. Юттен М. Опыт применения полимерных растворов при закалке легированных инструментальных сталей / М. Юттен, К.-Э. Пипер // Чёрные металлы. – 2003. – № 3. – С. 35 – 38.
191. Бектуров Е.А. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Е.А. Бектуров, З.Х. Бакауова. – Алма – Ата: Наука, 1981. – 248 с.
192. Толстоусов А.В. Новые закалочные среды на основе водорастворимых полимеров / А.В. Толстоусов, О.А. Банных // МиТОМ. – 1984. – № 2. – С. 26 – 29.
193. Ясногородская С.В. Исследование закалочных сред на основе водных растворов полиэтиленгликоля / С.В. Ясногородская, М.Э. Бутовский, А.А. Боброва // Изв. вузов. Чёрная металлургия. – 1998. – № 4. – С. 39 – 41.
194. Ежов В.М. Закалка крупных поковок в охлаждающей среде на основе водорастворимого полимера / В.М. Ежов, Н.В. Дунаев, А.С. Яхнин // МиТОМ. – 1986. – № 10. – С. 13 – 16.
195. Горюшин В.В. Новая полимерная закалочная среда Акресол / В.В. Горюшин, С.Ю. Шевченко, А.Г. Петропавловский [и др.] // МиТОМ. – 2008. – № 4. – С. 49 – 52.

196. Цурков Л.В. Водополимерная закалочная среда Лапрол – 3С / Л.В. Цурков, В.И. Комов, В.Ф. Мирзабекова // МиТОМ. – 1993. – № 4. – С. 5 – 7.
197. Горюшин В.В. Применение охлаждающей среды УЗСП-1 при спрей-ерной закалке зубчатых колёс / В.В. Горюшин, С.Ю. Шевченко, С.А. Ковалёва // МиТОМ. – 2007. – № 6. – С. 33 – 36.
198. Русов К.Д. Новая полимерная закалочная среда УЗСП-1 / К.Д. Русов, Г.В. Едемский // МиТОМ. – 1986. – № 10. – С. 29 – 31.
199. Жукова Т.Д. Эксплуатационные характеристики закалочной полимерной среды УЗСП-1 / Т.Д. Жукова // Синтез, свойства и применение водорастворимых полимеров. – Ярославль. – 1989. – С. 14.
200. Горюшин В.В. Закалка шарикоподшипниковых сталей и деталей подшипников в полимерной среде УЗСП-1 / В.В. Горюшин, Н.Н. Истомин, С.Ю. Шевченко [и др.] // МиТОМ. – 1999. – № 2. – С. 3 – 7.
201. Пустовойт В.Н. О применении водного раствора моносulfитного щёлока в качестве закалочной среды / В.Н. Пустовойт, Ю.Н. Чурюкин, Ф.Л. Эрнандес // МиТОМ. – 1986. – № 10. – С. 29 – 35.
202. Блиновский В.А., Шугай К.К. Использование водных растворов моносulfитного щелока для закалки деталей после динамического горячего прессования / В.А. Блиновский, К.К. Шугай // МиТОМ. – 1986. – № 10 – С. 35 – 36.
203. Курмашов М.Г. Применение охлаждающих сред с промежуточной скоростью охлаждения / М.Г. Курмашов // Труды Казанского химико-технологического института. – 1971, вып. 42. – С. 130 – 135.
204. Мухина М.П. Закалка конструкционных сталей в охлаждающих средах на основе хлоридов / М.П. Мухина, Н.И. Кобаско, Л.В. Гордеева // МиТОМ. – 1989. – № 9. – С. 32 – 36.
205. Гаршанин Б.А. Новая закалочная среда для термической обработки сферических дисков сельскохозяйственных машин / Б.А. Гаршанин, П.В. Титченко, В.Г. Аникина // МиТОМ. – 1986. – № 10. – С. 37.

206. Горюшин В.В. Свойства улучшаемых сталей после закалки в водных растворах УЗСП-1 / В.В. Горюшин // МиТОМ. – 1989. – № 5. – С. 5 – 7.

207. Рязанцев А.Б. Исследование закалки крупных поковок в водном растворе карбоксиметилцеллюлозы / А.Б. Рязанцев, В.В. Лошкарёв // Всесоюзный научно-технический семинар «Опыт разработки и внедрения в производство негорючих закалочных сред на водной основе и методы контроля охлаждающей способности»: Волгоград. – 1982. – С. 75 – 78.

208. Люты В. Закалочные среды: Справочник / В. Люты. – Челябинск: Metallurgia, 1990. – 192 с.

209. Патент РФ 2294261, МПК В 22 F 3/24/С 22 С 29/00. Способ закалки твёрдого сплава / Т.Н. Осколкова; ГОУ ВПО «Сибирский гос. индустр. ун-т» . – № 2005118570/02; заявл. 15.06.2005; опубл. 27.02.2007.

210. Патент РФ 2355513, МПК В 22 F 3/24/С 22 С 29/08. Способ закалки твёрдого сплава на основе карбида вольфрама / Т.Н. Осколкова, А.Б. Щеглова; ГОУ ВПО «Сибирский гос. индустр. ун-т». – № 2007133961/02; заявл. 11.09.2007; опубл. 20.05.2009.

211. Патент РФ 2356693, МПК В 22 F 3/24/С 22 С 29/00. Способ закалки твёрдого сплава / Т.Н. Осколкова; ГОУ ВПО «Сибирский гос. индустр. ун-т» . – № 2007139225/02; заявл. 22.10.2007; опубл. 27.05.2009.

212. Патент РФ 2392342, МПК В 22 F 3/24/С 22 С 29/00. Способ закалки твёрдого сплава на основе карбида вольфрама / Т.Н. Осколкова; ГОУ ВПО «Сибирский гос. индустр. ун-т». – № 2009116915/02; заявл. 04.05.2009; опубл. 20.06.2010.

213. Костюк Г.И. Физические процессы плазменно-ионных, ионно-лучевых, плазменных, светолучевых и комбинированных технологий. Физико-технические основы нанесения покрытий, ионной имплантации и ионного легирования, лазерной обработки и упрочения комбинированных технологий: моногр. / Г.И. Костюк. – Киев: Изд-во АИНУ, 2002. – Кн. 1. – 587 с.

214. Костюк Г.И. Физико-технические основы напыления покрытий, ионной имплантации и ионного легирования, лазерной обработки и упрочне-

ния, комбинированной технологии. Справочник для расчёта основных физических и технологических параметров, оценки возможностей, выбора типа технологий и оборудования. Физико-технические основы нанесения покрытий, ионной имплантации и ионного легирования, лазерной обработки и упрочнения, комбинированных технологий: моногр. / Г.И. Костюк. – Киев: Изд-во АИНУ, 2002. – Кн. 2. – 441 с.

215. Марголин В.И. Физические основы микроэлектроники / В.И. Марголин, В.А. Жабреев, В.А. Тупик. – М.: Академия. – 2008. – 400 с.

216. Бобров Г.В. Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование) / Г.В. . Бобров, А.А. Ильин. – М.: Изд-во Интернет Инжиниринг, 2004. – 624 с.

217. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения: Справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

218. Осколкова Т.Н. Влияние способов нанесения покрытий на шероховатость WC-Co твёрдого сплава / Осколкова Т.Н. // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2011. – № 10. – С. 15 – 19.

219. Патент РФ 2401720, МПК В22F 7/02 В23Н 9/00. Способ получения изделия из многослойного твёрдого сплава на основе карбида вольфрама / Т.Н. Осколкова; ГОУ ВПО «Сибирский гос. инд. ун-т». // № 2009106344/02; Заявл. 24.02.2009; Опубл. 20.10.2010.

220. Осколкова Т.Н. Электроэрозионное покрытие на карбидовольфрамовом твёрдосплавном изделии / Т.Н. Осколкова // Изв. Самарского науч. центра РАН. – Самара. – 2009. – Том 11, № 5 (2). – С. 320 – 323.

221. Осколкова Т.Н. Карбидовольфрамовый твёрдый сплав с градиентной структурой / Т.Н. Осколкова // Материалы 7 Междунар. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – С-Петербург. – 2009. – С. 139 – 140.

222. Oskolkova T.N. A new technology for producing carbide alloys with gradient structure / T.N. Oskolkova // Applied Mechanics and Materials IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 91 (2015) 012019.

223. Осколкова Т.Н. Новая технология нанесения покрытия на твёрдый сплав ВК10КС / Т.Н. Осколкова // Материалы V Междунар. конф. «Прогрессивные технологии в современном машиностроении». – Пенза. – 2009. – С. 8 – 10.

224. Осколкова Т.Н. Способы повышения эксплуатационных свойств спечённых твёрдых сплавов на основе карбида вольфрама / Т.Н. Осколкова // Сб. науч. тр. 14 Всерос. науч.-практ. конф. «Металлургия: технологии, управление, инновации, качество». – Новокузнецк. – 2010. – С. 44 – 48.

225. Осколкова Т.Н. Новая технология поверхностного упрочнения твёрдого сплава на основе карбида вольфрама / Т.Н. Осколкова // Материалы Междунар. конф. «Техника и технологии: пути инновационного развития». – Курск. – 2011. – С. 101 – 103.

226. Патент РФ 2259407, МПК С 21 D 9/22/С 21 D 1/09. Способ повышения износостойкости твёрдосплавного инструмента или изделия / В.Е. Овчаренко, С.Г. Псахье, Д.И. Проскуровский, Г.Е. Озур; ИФПМ СО РАН, ИСЭ СО РАН. // № 2003136215/02; Заявл. 15.12.2003; Оpubл. 27.08.2005.

227. Патент РФ 2007107259, МПК С 21 D 9/22/С 21 D 1/09. Способ электронно-пучкового упрочнения твёрдосплавного инструмента или изделия / В.Е. Овчаренко, С.Г. Псахье, Н.Н. Коваль; ИФПМ СО РАН. // № 2007107259/02; Заявл. 26.02.2007; Оpubл. 10.09.2008.

228. Патент РФ 2220819, МПК В 22 F 3/24. Способ обработки изделий из твёрдых сплавов на основе монокристалла вольфрама / А.Б. Коршунов [и др.]; НИИ приборов Мин-ва по атомной энергии РФ. // № 2002108575/02; Заявл. 04.04.2002; Оpubл. 10.01.2004.

229. Патент РФ 2029789, МПК С 21 D 1/09/ В 22 F 3/24. Способ обработки режущего инструмента / И.Ф. Исаков, В.П. Кутузов, Г.Е. Ремнёв; ООО «Линэктрон». // № 5022675/02; Заявл. 16.01.1992; Оpubл. 27.02.1995.

230. Патент РФ 2118381, МПК С 21 D 1/09/ В 22 F 3/24. Способ упрочнения твёрдосплавного инструмента / Д.С. Назаров [и др.]; ИСЭ СО РАН. // № 97106057/02; Заявл. 14.04.1997; Оpubл. 27.08.1998.

231. Патент Германия 10230401, МПК С 21 D 1/09/ С 21 D 9/18. Упрочнение режущих инструментов электронными пучками. / SCHNEIDWERKZEUGE GMBH SCHM UND LANDTECHNIK GMBH ZWICKAUM. // № 19951041097; Заявл. 11.05.1995; Оpubл. 05.07.1997.

232. Radek N. The WC-Co elektrosark alloying coatings modified by laser treatment / N. Radek, E. Wajs, M. Luchka // Порошковая металлургия. – 2008. – № 3/4. – С. 54 – 59.

233. Петренко П.В. Структурно-фазовые превращения в твёрдых W-Co сплавах при облучении / П.В. Петренко, Н.А. Мельникова, Н.П. Кулиш [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 2. – С. 23 – 31.

234. Будовских Е.А. Формирование поверхностных слоёв металлов и сплавов при электровзрывном легировании / Е.А. Будовских, С.В. Карпий, В.Е. Громов // Известия РАН. Серия физ. – 2009. – Т. 73. – № 9. – С. 1324–1327.

235. Багаутдинов А.Я. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов / А.Я. Багаутдинов, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов [и др.] – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ. – 2007. – 301 с.

236. Будовских Е.А. Формирование структурно-фазовых состояний металлов и сплавов при электровзрывном легировании и электронно-пучковой обработке / Е.А. Будовских, Е.С. Ващук, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, Н.Н. Коваль, Т.Н. Осколкова [и др.] // Новокузнецк: Изд-во «Интер-Кузбасс», 2011. – 212 с.

237. Сарычев В.Д. Образование наноразмерных структур в металлах при воздействии импульсных плазменных струй электрического взрыва / В.Д. Сарычев, Е.С. Ващук, Е.А. Будовских [и др.] // Письма в журн. техн. физики. – 2010. – Т. 36. – № 4. – С. 41–48.

238. Сарычев В.Д. Формирование конвективных структур в металлах и сплавах при воздействии импульсных многофазных плазменных струй / В.Д. Сарычев, С.П. Мочалов, Е.А. Будовских [и др.] // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2010. – № 6. – С. 44–49.

239. Будовских Е.А. Формирование поверхности материалов при электровзрывной обработке / Е.А. Будовских, Д.А. Романов, В.Д. Сарычев [и др.] //

Прочность и пластичность материалов при внешних энергетических воздействиях. Под ред. В.Е. Громова. – Новокузнецк: Изд-во Интер-Кузбасс, 2010. С. 277–289.

240. Романов Д.А. Опыт и перспективы использования электровзрывной установки ЭВУ 60/10 для модификации поверхности материалов / Д.А. Романов, Е.А. Будовских, Ю.Д. Жмакин [и др.] // Изв. вузов Черная металлургия. – 2011. – № 6. – С. 20–24.

241. Жмакин Ю.Д. Автоматизированная электровзрывная установка для повышения эксплуатационных характеристик материалов / Ю.Д. Жмакин, Романов Д.А., Е.А. Будовских [и др.] // Пром. энергетика. – 2011. – № 6. – С. 22–25.

242. Золотухин В.Д. Кинетика распыления фольги сильноточной импульсной дугой в коаксиальном ускорителе / В.Д. Золотухин, Б.И. Махорин // Электрон. обраб. материалов. – 1981. – № 3. – С. 41–45.

243. Мартусевич Е.В., Будовских Е.А. Кинетика электровзрыва фольги // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2004. № 12. С. 31–33.

244. Будовских Е.А. О конвективном механизме жидкофазного легирования поверхности металлов при импульсном плазменном воздействии / Е.А. Будовских, В.Д. Сарычев, В.П. Симаков, П.С. Носарев // Физика и химия обраб. материалов. – 1993. – № 1. – С. 59–66.

245. Будовских Е.А. Особенности формирования структуры оплавляемых слоев металлов при импульсной плазменной обработке / Е.А. Будовских, П.С. Носарев // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 2. – С. 74–79.

246. Молотков С.Г. Математическая модель формирования границы зоны электровзрывного легирования с основой металла / С.Г. Молотков, Е.С. Ващук, Е.А. Будовских, В.Е. Громов // Изв. Вузов. Черная металлургия. № 4. 2012. С. – 47–51.

247. Патент РФ 2405061, МПК С 23 С 14/32/ С 23 С 14/06. Способ поверхностной обработки вольфрамокобальтового твёрдосплавного инструмента /

Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских. – № 2009126395/02; заявл. 09.07.2009; опубл. 27.11.2010.

248. Патент РФ 2398046, МПК С 23 С 14/48/ С 23 С 14/32. Способ поверхностного упрочнения вольфрамокобальтового твёрдосплавного инструмента / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских. – № 2009132441/02; Заявл. 27.08.2009; Опубл. 27.08.2010.

249. Чапорова И.Н. Структура спечённых твёрдых сплавов / И.Н. Чапорова, К.С. Чернявский. – М.: Металлургия. – 1975. – 248 с.

250. Петрушин С.И. Оптимизация свойств материала в композиционной режущей части лезвийных инструментов / С.И. Петрушин, Б.Д. Даниленко, О.Ю. Ретюнский. – Томск: Изд. ТПУ, 1999. – 99 с.

251. Тюрин Ю.Н. Импульсно-плазменное модифицирование поверхности изделия из сплава WC + 20% Co / Ю.Н. Тюрин, С.Н. Кульков, О.В. Колисниченко [и др.] // Физическая инженерия поверхности. – 2009. – № 3. – С. 262 – 267.

252. Лидин Р. А. Реакции неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Дрофа, 2007. – 637 с.

253. Химическая энциклопедия в 5 томах / Под общ. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – С. 116. – 623 с.

254. Гольдштейн М.И. Специальные стали / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачёв, Ю.Г. Векслер. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.

255. Будовских Е.А. Градиентное состояние поверхностных слоев железа и никеля после электровзрывного науглероживания и карбоборирования / Е.А. Будовских, А.Я. Багаутдинов, О.А. Цвиркун [и др.] // Металлург. – 2007. – № 3. – С. 52–57.

256. Ващук Е.С. Структура и свойства поверхностных слоев стали 45 после электровзрывного меднения и боромеднения / Е.С. Ващук, Д.А. Романов, Е.А. Будовских [и др.] // Фундам. проблемы соврем. материаловедения. – 2010. – № 2. – С. 31–34.

257. Вострецова А.В. Модификация структуры и свойств поверхности двухкомпонентного электровзрывного легирования стали 45 / А.В. Вострецова, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов [и др.] // Фундам. проблемы соврем. материаловедения. – 2010. – № 3. – С. 110–114.

258. Ващук Е.С. Влияние интенсивности плазменного воздействия на микротвердость стали 45 при электровзрывном боромеднении / Е.С. Ващук, Е.А. Будовских, М.М. Морозов [и др.] // Физика и химия обраб. материалов. – 2011. – № 2. – С. 99–100.

259. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин. – М.: Металлургия, 1977. – 216 с.

260. Карбид кремния: технология, свойства, применение / Под ред. А.Е. Беяева, Р.В. Конаковой. – Харьков: ИСМА, 2010. – 532 с.

261. Патент РФ 2430194 МПК C23C 14/32, C23C 14/48, B23B 27/14. Способ упрочнения поверхности твёрдосплавного инструмента на основе карбида вольфрама / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских; ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» // № 2010110976/02; заявл. 22.03.2010; опубл. 27.09.2011.

262. Патент РФ № 2413792 МПК C23C 14/32, C23C 14/48. Способ упрочнения поверхности вольфрамокобальтового твёрдосплавного инструмента / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских; ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» // 2009134016/02; заявлено 10.09.2009; опубликовано 10.03.2011.

263. Осколкова Т.Н. Упрочнение поверхности карбидовольфрамового твёрдого сплава электровзрывной обработкой / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских // Вести высших учебных заведений Черноземья. – 2011. – № 1(23). – С. 88 – 92.

264. Осколкова Т.Н. Инновационный способ упрочнения поверхности карбидовольфрамового твёрдого сплава / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских // Известия Самарского научного центра РАН. – Самара. – 2011. – Том 13. – № 1(3). – С. 695 – 697.

265. Осколкова Т.Н. Изменение структуры поверхности сплава ВК10КС после электровзрывной обработки с бором / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских // Технология металлов. – 2012. – № 3. – С. 13 – 19.

266. Осколкова Т.Н. Электровзрывное легирование поверхности твёрдого сплава ВК10КС титаном и карбидом кремния / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских // МиТОМ. – 2013. – № 2. – С. 39 – 42.

267. Осколкова Т.Н. Упрочнение поверхности твёрдого сплава ВК10КС при двухкомпонентном электровзрывном легировании / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских // Известия Самарского научного центра РАН. – Самара. – 2012. – Том 14. – № 1(2). – С. 416 – 418.

268. Упрочнение поверхности карбидовольфрамового твёрдого сплава при двухкомпонентном электровзрывном легировании / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – Барнаул. – 2012. – Том 9. – № (3). – С. 394 – 398.

269. Oskolkova T.N. Electric explosion alloying of the surface of hard alloy VK10KS with titanium and silicon carbide / T.N. Oskolkova, E.A. Budovskikh // Metal Science and Heat Treatment. – Vol. 55, № 1. – 2013. – P. 96 – 99.

270. Лыков А.В. Теория теплопроводности: учебное пособие / А.В. Лыков. – М.: Высшая школа, 1967. – 993 с.

271. Фарлоу С. Уравнения с частными производными для научных работников и инженеров: монография / С.Дж. Фарлоу. – М.: Мир, 1985. – 383 с.

272. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами: монография / под ред. М. Абрамовица, И. Стигана. – М.: Наука, 1979. – 830 с.

273. Дьяконов В.П. Maple 10/11/12/13/14 в математических расчётах: монография / В.П. Дьяконов. – М.: ДМК, 2011. – 799 с.

274. Осколкова Т.Н. Особенности электровзрывного легирования поверхности твёрдого сплава ВК10КС титаном / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских, В.Е. Громов // Материаловедение. – 2012. – № 1. – С. 41 – 46.

275. Осколкова Т.Н. Особенности структурообразования поверхностного слоя при электровзрывном легировании карбидовольфрамового твёрдого сплава / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских, В.Ф. Горюшкин // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. № 3. – С. 46 – 50.

276. Темлянцев М.В. Трещинообразование в процессах нагрева и охлаждения сталей и сплавов / М.В. Темлянцев, Т.Н. Осколкова. – М.: Флинта, Наука, 2005. – 196 с.

277. Ежов В.М. Закалочные среды при термической обработке металлов / В.М. Ежов // Технология и организация производства и управления. Реф. сб. – М.: НИИЭ информэнергомаш. – 1983. – Вып.5. – С. 1 – 28.

278. Приходько В.С. Охлаждающие среды для закалки / В.С. Приходько. – М.: Машиностроение, 1977. – 32 с.

279. Кобаско Н.И. Технологические аспекты охлаждения при закалке (обзор) / Н.И. Кобаско // МиТОМ. – 1991. – № 4. – С. 2 – 7.

280. Ксенофонтов А.Г. О критериях оценки охлаждающей способности закалочных сред / А.Г. Ксенофонтов, С.Ю. Шевченко // МиТОМ. – 1998. – № 4. – С. 18 – 24.

281 Осколкова Т.Н. Исследование структуры и свойств твёрдого сплава ВК10КС после закалки в водополимерной среде Термовит М / Т.Н. Осколкова, А.А. Батаев, В.А. Батаев., Тюрин А.Г., Козырев Н.А., Фёдоров А.А. // Обработ. металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2014. – № 4 (65). – С. 36 – 42.

282. Жданкович Л.Н. Влияние различных факторов на охлаждающую способность закалочной среды на основе полимера ПК-2 / Л.Н. Жданкович, В.З. Анненкова, В.М. Анненкова [и др.] // МиТОМ. – 1986. – № 10. – С. 6 – 9.

283. Анненкова В.З. Новая закалочная среда на основе полимера ПК-2 / В.З. Анненкова, Л.Н. Жданкович, В.М. Анненкова [и др.] // МиТОМ. – 1986. – № 10. – С. 3 – 6.

284. Воронков М.Г. Водная среда ПК-2 для термообработки металлов / М.Г. Воронков, В.К. Станкевич, Н.Г. Дианова [и др.] // Наука производству. – 2002. – № 2. – С. 32 – 37.

285. Горюшин В.В. Закалочная среда ПК-2 / В.В. Горюшин, В.Ф. Арифметчиков, А.К. Цветков, С.Н. Синецкий // МИТОМ. – 1986. – № 10. – С. 9–13.
286. Звигинцева Г.Е. Охлаждающие свойства водных растворов полимера ПК-2 / Г.Е. Звигинцева, Н.Л. Николаева, Ю.Г. Эйсмонтт // МИТОМ. – 1986. – № 10. – С. 13–16.
287. Шорохова О.В. Новая водополимерная закалочная среда «Термовит-М» / О.В. Шорохова, Т.Н. Осколкова // Изв. вузов. Чёрная металлургия. – 2011. – № 4. – С. 28 – 30.
288. Шорохова О.В. Особенности охлаждающей способности водного раствора полимера «Термовит-М» / О.В. Шорохова, Т.Н. Осколкова // Изв. вузов. Чёрная металлургия. – 2011. – № 8. – С. 56 – 58.
289. Осколкова Т.Н. Использование водополимерной охлаждающей среды при закалке твёрдого сплава ВК10КС / Т.Н. Осколкова // Изв. вузов. Чёрная металлургия. – 2006. – № 4. – С. 40 – 42.
290. Креймер Г.С. Прочность твёрдых сплавов / Г.С. Креймер. – М.: Металлургия, 1971. – 247 с.
291. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. – М.: Металлургия, 1986. – 480с.
292. Патент США 6274249, МПК В 22 F 3/00. Инструмент с защитным слоем. Tool with tool body and protective layer system / U. Balzers, B. Hans, S. Nobuhiko. – № 08/928668 ; Заявл. 12.09.1997 ; Опубл. 14.08.2001.
293. Осколкова Т.Н. Твёрдый сплав на основе карбида вольфрама с ионно-плазменным TiZrN покрытием / Т.Н. Осколкова // Изв. Самарского научного центра РАН. – Самара. – 2010. – Том 12, № 1(2). – С. 476 – 478.
294. Осколкова Т.Н. Покрытия на карбидовольфрамовых твёрдых сплавах с повышенной твёрдостью / Т.Н. Осколкова // Изв. вузов. Чёрная металлургия. – 2010. – № 6. – С. 53 – 55.
295. Oskolkova T.N. Wear-Resistant Coating on Hard Alloy / T.N. Oskolkova // Applied Mechanics and Materials. 2015. – V. 788. – P. 281– 285.

296. Oskolkova T.N. Wear-resistant coating on hard alloy / T.N. Oskolkova // «Applied Mechanics and Materials» IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 91 (2015) 012020.
297. Oskolkova T.N. Improving the wear resistance of tungsten – carbide hard alloys / T.N. Oskolkova // Steel in Translation. – 2015. – V. 45. – № 5. – P. 318 – 321.
298. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности / Ю.И. Головин. – Москва: Машиностроение, 2009. – 312 с.
299. Ribeiro A. The use of a Vickers indenter in depth sensing indentation for measuring elastic modulus and Vickers hardness / A. Ribeiro, Jr. Franco, G. Pintaúde [et al.] // Mater. of Results. – 2004 – V. 7, № 3.
300. Pollock H.M. Nanoindentation / H.M. Pollock // ASM Handbook. Friction, Lubrication and Wear Technology. – 1992. – V. 18. – P. 419–429.
301. Hay J.L. Instrumented indentation testing / J.L. Hay, G.M. Pharr // ASM Handbook. Materials Testing and Evaluation. – 2000. – V. 8. – P. 232–243.
302. Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation / A.C. Fischer-Cripps. – N-Y.: Springer, 2002. – 198 p.
303. Головин Ю.И. Определение комплекса механических свойств материалов в нанобъемах методами наноиндентирования / Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2001. – Т.3. – № 12. – С. 122 – 135.
304. Федосов С.А. Определение свойств материалов микроиндентированием / С.А. Федосов // Современные зарубежные методики. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2004. – 100 с.
305. Дуб С.Н. Испытания твёрдых тел на нанотвёрдость / С.Н. Дуб, Н.В. Новиков // Сверхтвёрдые материалы. – 2004. – № 6. – С. 16–31.
306. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твёрдых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и плёнках: обзор / Ю.И. Головин // ФТТ – 2008. – Т. 50. – № 12. – С. 2113–2142.
307. Блинова Т.А. Зависимость шероховатости поверхности малых отверстий от типа рабочей среды и режимов электроэрозионной обработки / Т.А.

Блинова, А.А. Погонин, А.Ф. Бойко // Изв. Самарского науч. центра РАН. – 2010. – Т. 12, № 1(2). – С. 301 – 303.

308. Коротков В.А. Восстановление крупных валов методом электроискрового легирования / В.А. Коротков, В.А. Замотин // Сб. науч. тр. Всерос. науч.-техн. конф., посвященной 150-летию со дня рождения Славянова Н. Г. – Пермь. – 2004. – Т. 3. Сварочные материалы. Технология. Сварочное оборудование. – С. 127–128.

309. Горюшкин В.Ф. Упрочнение и защита поверхности инструментальной стали комплексным электровзрывным легированием и нанесением покрытий / В.Ф. Горюшкин, А.Я. Багаутдинов, Е.В. Мартусевич [и др.] // Заготов. пр-ва в машиностроении. – 2005. – № 9. – С. 44–45.

310. Будовских Е.А. Структурно-фазовый анализ никеля, подвергнутого электровзрывному легированию / Е.А. Будовских, А.Я. Багаутдинов, Е.В. Мартусевич [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2005. – № 11. – С. 28–32.

311. Будовских Е.А. Особенности электровзрывного карбоборирования железа и никеля / Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов, А.Я. Багаутдинов, Е.В. Мартусевич [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2006. – № 3. – С. 37–44.

312. Цвиркун О.А. Структурно-фазовый анализ поверхности никеля после электровзрывного легирования медью / О.А. Цвиркун, А.Я. Багаутдинов, Ю.Ф. Иванов [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. 2006. – № 6. – С. 28–29.

313. Кулагин Н.М. Прочность и пластичность материалов при внешних энергетических воздействиях / Н.М. Кулагин, Е.А. Будовских, Э.В. Козлов // Изв. вузов Чер. металлургия. 2006. – № 8. – С. 54–55.

314. Будовских Е.А. Формирование градиентных структур электровзрывным науглероживанием металлов / Е.А. Будовских, Е.В. Мартусевич // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2004. – № 6. – С. 37–41.

315. Будовских Е.А. Влияние режима обработки на степень науглероживания железа при электровзрывном легировании / Е.А. Будовских, Е.В. Мартусевич // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2004. – № 6. – С. 37–41.

севич, В.Е. Каратеев [и др.] // Заготов. пр-ва в машиностроении. – 2005. – №. 1. – С. 46–48.

316. Будовских Е.А. Особенности формирования рельефа поверхности железа и никеля при электровзрывном легировании в высокоэнергетичном режиме / Е.А. Будовских, А.Я. Багаутдинов, Ю.Ф. Иванов [и др.] // Изв. вузов Чер. металлургия. – 2006. – № 2. – С. 36–39.

317. Будовских Е.А. Закономерности электровзрывного легирования металлов / Е.А. Будовских, А.Я. Багаутдинов, А.В. Вострецова [и др.] // Изв. вузов Физика. – 2008. – № 5. – С. 71–83.

318. Вострецова А.В. Карбидизация титановых сплавов при электровзрывном науглероживании и дополнительной термической обработке / А.В. Вострецова, С.В. Карпий, Е.А. Будовских [и др.] // Изв. вузов Чер. металлургия. 2009. – № 6. – С. 60–62.

319. Карпий С.В. Формирование поверхностных слоев титановых сплавов при электровзрывном легировании алюминием / С.В. Карпий, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов // Фундам. проблемы соврем. материаловедения. – 2009. – № 1. – С. 46–48.

320. Вострецова А.В. Особенности науглероживания поверхности металлов электровзрывом углеграфитовых волокон / А.В. Вострецова, Е.А. Будовских, В.Е. Громов // Фундам. проблемы соврем. материаловедения. – 2008. – № 3. – С. 46–48.

321. Vostretsova A.V. Carbidity of Titanium Alloys in Electroexplosive Carburization and Additional Heat Treatment / A.V. Vostretsova, S.V. Karpij, E.A. Budovskikh [et al] // Steel in Translation. – 2009. – V. 39. – No. 6. – P. 466–469.

322. Осколкова Т.Н. Наноструктурирование поверхности карбидовольфрамовых твёрдых сплавов при электровзрывном легировании / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских, В.Е. Громов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2010. – № 8. – С. 33 – 36.

323. Осколкова Т.Н. Упрочнение поверхности карбидовольфрамового твёрдого сплава способом электровзрывного легирования / Т.Н. Осколкова,

Е.А. Будовских // Современные наукоёмкие технологии. – 2010. – № 7. – С. 146 – 148.

324. Осколкова Т.Н. Особенности упрочнения поверхности WC-Co твёрдого сплава электровзрывным легированием / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских // Перспективные материалы. – 2012. – № 1. – С. 66 – 70.

325. Осколкова Т.Н. Импульсная плазменная обработка поверхности сплава VK10KC / Т.Н. Осколкова, Е.А. Будовских // МиТОМ. – 2011. – № 12. – С. 38 – 41.

326. Oskolkova T.N. Features of structure formation of the surface layer in the course of electroexplosive alloying tungsten carbide hard alloy / T.N. Oskolkova, E.A. Budovskikh, V.F. Goryushkin // Non-Ferrous Metals. – V. 55, № 2. – 2014. – P. 196 – 200.

327. Конструкционные материалы: Справочник / Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше [и др.]; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1990. – 688 с.

328. Полинг Л. Общая химия: Пер. с англ. / Ред. М.Х. Карапетьянц. – М.: Мир, 1974. – 846 с.

329. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко, В.А. Медведева [и др.]. – М.: Наука, 1974. – 343 с.

330. Oskolkova T.N. Electric explosion alloying of the surface of hard alloy VK10KS with titanium and silicon carbide / T.N. Oskolkova, E.A. Budovskikh // Metal Science and Heat Treatment. – V. 55, № 1. – 2013. – P. 96 – 99.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Утверждаю:

технический директор



ООО «Технокомплекс-НК»

А.В. Прохоренко

04 2011 г.

А К Т

о технико-экономической эффективности внедрения в производство результатов исследований доцента Сибирского государственного индустриального университета, кандидата технических наук Осколковой Т.Н.

С 2010 года Осколкова Т.Н. в производственных условиях ООО «Технокомплекс-НК» проводила исследования, направленные на повышение эксплуатационной стойкости штампового инструмента, который изготавливается из твердого сплава марки ВК10КС. В этой связи была внедрена закалка карбидовольфрамового твердого сплава в водных растворах полимеров:

1. способ закалки твердого сплава в 10 % водном растворе полимера ПК-М (патент РФ № 2294261)

2. способ закалки твердого сплава на основе карбида вольфрама в 4 % водном растворе полимера Термовит М (патент РФ № 2392342).

Вышеперечисленные способы закалки карбидовольфрамового твердого сплава способствуют дополнительному легированию кобальтовой связующей, повышению её твёрдости, что позволяет увеличивать силу удара при штамповке и является полезным для сплава в целом. При этом улучшается экология в цехе и произведена замена дорогостоящего индустриального масла И-20А на водные растворы полимеров.

Экономический эффект за 2011 год от внедрения в производство: водного раствора полимера ПК-М составил 470 тыс. рублей, водного раствора полимера Термовит М – 580 тыс. рублей.

Настоящий акт составлен для констатации научной и практической значимости результатов НИР и не является основанием для финансовых претензий.

Начальник цеха
материалообработки

А.М. Жаров

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Утверждаю:

технический директор

ООО «Технокомплекс-НК»

А.В. Прохоренко

02 2012 г.



А К Т

о внедрении в производство технологии поверхностного упрочнения твердого сплава ВК10КС электроэрозионным способом, разработанной доцентом Сибирского государственного индустриального университета Осколковой Т.Н.

В условиях ООО «Технокомплекс-НК» за период 2011 – 2012 г.г. реализована технология нанесения покрытия из сплава ВК6-ОМ с меньшим содержанием кобальта на поверхность карбидовольфрамового твердого сплава ВК10КС электроэрозионным способом, предложенная доцентом Осколковой Т.Н. (патент РФ № 2401720).

Установлено, что твердость поверхности твердого сплава после электроэрозионного упрочнения легированием возрастает в среднем в 2 – 2,5 раза, площадь износа по сравнению с исходным состоянием уменьшается в 13 раз. При этом эксплуатационная стойкость вырубных штампов повысилась в 3 – 4 раза.

Экономический эффект от внедренной технологии по годам составляет: 2011 г. – 810 тыс. рублей; 2012 г. – 835 тыс. рублей.

Настоящий акт не является основанием для финансовых претензий.

Начальник цеха материалобработки

А.М. Жаров

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ООО «Металлообработка»

Адрес: 653045, Россия, Кемеровская обл., г. Прокопьевск, ул. Вершинина, 3,
 ИНН 4223055459 / КПП 422301001 ОГРН 1114223006996
 Р/с 40702810600450001657, К/с 301018107000000000743, БИК 043207743
 Кемеровский филиал ОАО «Банк Москвы» г. Кемерово
 Тел. 8(3846) 62-61-58; 89039940227

Утверждаю:

Директор

ООО «Металлообработка»

Д.М. Горбунов

« 09 » сентября 2013 г.

Акт о внедрении

технологий поверхностного упрочнения карбидовольфрамового твердого сплава ВК8, предложенных доцентом ФГОУ ВПО «СибГИУ» Осколковой Т.Н.

В производственных условиях ООО «Металлообработка» были внедрены технологии поверхностного упрочнения пластин из твердого сплава ВК 8, используемых для механической обработки:

1. Технология нанесения на поверхность сплава ВК8 двухэлементного ионно-плазменного покрытия состава TiZrN;
2. Технология поверхностной обработки твердого сплава ВК 8 сплавом ВК6-ОМ способом электроэрозионного упрочнения легированием (патент РФ № 2401720).

Применение данных технологий позволяет увеличить поверхностную твердость твердосплавных пластин по сравнению с исходными в 2 – 4 раза, уменьшить площадь износа от 15 до 30 раз, увеличить скорость резания в 2 – 4 раза, при этом срок эксплуатации резцов увеличился в 2 – 3 раза. Совокупный экономический эффект от внедрения предложенных технологий составил 780 тыс. рублей в год.

Настоящий акт составлен для констатации научной и практической значимости предложенных технологий и не является основанием для финансовых претензий

Главный технолог
 ООО «Металлообработка»



(Handwritten signature)

А.С. Павлов

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ	МИНПРОМТОРГ 	НАУЧНО- ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР ГАЗОТУРБОСТРОЕНИЯ
ФИЛИАЛ «ОМСКОЕ МОТОРОСТРОИТЕЛЬНОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ ИМ. П.И. БАРАНОВА»		
Юридический адрес: ФГУП «НПЦ газотурбостроения «Салют», 105118, Москва, пр-кт Бульварный, 16; ОКПО 07507216, ИНН 7719030663, КПП 997850001 Почтовый адрес: 644021, Омск, ул. Б. Хмельницкого, 283 тел. (381-2) 39-31-00, (381-2) 32-21-00, факс (381-2) 36-06-69, e-mail: axo@ombc.ru		
От _____ № _____ На № _____ от _____ 2012 г.	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div> <p>УТВЕРЖДАЮ: Главный инженер ОМО им. П.И. Баранова  Николаев В.В. «11» 09 2012 г.</p> </div> </div>	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

о практической значимости и использовании результатов
научно-исследовательской работы «Разработка способов поверхностного
упрочнения карбидовольфрамовых твёрдых сплавов», выполненной
Осколковой Т.Н., к.т.н., доцентом Сибирского государственного
индустриального университета (г. Новокузнецк)

Твёрдые сплавы на основе карбида вольфрама применяются при механической обработке сталей и сплавов. Увеличение скоростей резания и использование многообразных методов обработок материалов привело к решению одной из главных проблем в машиностроении – повышению работоспособности режущих инструментов. Эффективными путями решения этой задачи является появление и быстрое развитие новых видов покрытий на твёрдых сплавах.

Исследовательская работа Осколковой Т.Н. представляет научный и практический интерес, т.к. в ней на примере твёрдого сплава ВК10КС изложены новые разработки способов обработки поверхности твёрдого сплава, с помощью которых можно прогнозировать поведение этого сплава при эксплуатации и продлить срок его службы.

Одним из методов поверхностной обработки, предложенной Осколковой Т.Н., является электроэрозионное упрочнение легированием, с помощью которого на твердосплавную пластину из сплава ВК10КС наносится покрытие ВК6-ОМ. При этом твёрдость поверхности возрастает в 2 раза. Помимо поверхностного упрочнения

твёрдого сплава существенной ценностью данного способа является возможность производить реставрацию поверхности твёрдого сплава после эксплуатации.

Другим способом, эффективно решающим задачу повышения поверхностной твёрдости в 2 – 2,5 раза, износостойкости и, как следствие, срока службы твёрдых сплавов, является электровзрывное легирование, основанное на модификации поверхности твёрдого сплава и изменении свойств при импульсном воздействии на поверхность многофазной плазменной струёй, сформированной из продуктов электрического взрыва проводников. В качестве проводников применялись углеграфитовые волокна, алюминиевая и титановая фольги. Исследованиями установлено, что данный эффект можно усилить, используя дополнительное введение в плазменную струю тугоплавкие частицы карбида кремния, алмазной пудры, бора. Максимальный эффект от упрочнения сплава ВК10КС получается при электровзрыве титановой фольги с добавками бора, при этом поверхностная твёрдость возрастает в 2,5 раза.

Увеличение поверхностной твёрдости твёрдого сплава ВК10КС в 3,0 – 3,5 раза до значений 39000 МПа возможно при использовании ионно-плазменного TiZrN покрытия.

Основная ценность научно-исследовательской работы Осколковой Т.Н. заключается в том, что в зависимости от условий механической обработки существует возможность выбора способа поверхностного упрочнения твёрдого сплава из вышепредложенных.

Указанные разработки планируется использовать нашим предприятием для обработки резцов при механической обработке деталей. Это позволит повысить их долговечность и скорость механической обработки изделий.

Прогнозируемый экономический эффект от предложенных разработок составит 1860 тыс. руб. в год.

Заключение не является основанием для финансовых претензий.

Главный металлург



В.Ф. Герш

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

«Утверждаю»

Технический директор

ООО «Технокомплекс-НК»

А.В. Прохоренко

11 2010 г.



Заключение

о научно-исследовательской работе Осколковой Т.Н. по повышению
срока службы штампового инструмента

Твердые сплавы являются лучшим инструментальным материалом благодаря высоким значениям физико-механических характеристик: твердости и прочности, модуля упругости, теплопроводности, температурной стойкости. Однако дефицит вольфрама и кобальта приводит к острой необходимости изыскивать пути повышения срока службы твердых сплавов при эксплуатации.

Для крупнозернистых сплавов (≈ 4 мкм) при быстром охлаждении $\sigma_{изг}$ возрастает, а ударная вязкость остаётся в тех же пределах, что и для медленного охлаждения. Фиксация относительно высокого содержания вольфрама в кобальтовой связке при закалке в масле способствует повышению её твёрдости и является полезной для сплава в целом. Поэтому результаты научных исследований Осколковой Т.Н. по закалке твердого сплава ВК10КС являются весьма актуальными в вопросе повышения эксплуатационной стойкости штампового инструмента.

Примечательным в работе является изучение возможности использования водных растворов полимеров (ПК-М, Бреокс Термо А, Термовит М) при закалке твердых сплавов вместо традиционной закалочной среды – индустриального масла. Научно обоснован выбор концентрации каждого водополимерного раствора. Установлено, что концен-

трация водных растворов полимеров ПК-М, Бреокс Термо А, Термовит М составляет 10 %, 8 % и 4 % соответственно и приближена к охлаждающей способности индустриального масла И-40А. Это позволит применять данные закалочные среды не только для закалки твердосплавного штампового инструмента в условиях ООО «Технокомплекс-НК», но и производить закалку легированных сталей.

В качестве апробации были закалены вырубные твердосплавные штампы по технологии, разработанной Осколковой Т.Н. Ожидаемый экономический эффект от внедрения результатов НИР составит 760 тыс. рублей в год.

Начальник цеха
материалообработки



А.М. Жаров

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Утверждаю:

технический директор



ООО «Технокомплекс-НК»

А.В. Прохоренко

04 2011 г.

А К Т

о технико-экономической эффективности внедрения в производство результатов исследований доцента Сибирского государственного индустриального университета, кандидата технических наук Осколковой Т.Н.

С 2010 года Осколкова Т.Н. в производственных условиях ООО «Технокомплекс-НК» проводила исследования, направленные на повышение эксплуатационной стойкости штампового инструмента, который изготавливается из твердого сплава марки ВК10КС. В этой связи была внедрена закалка карбидовольфрамового твердого сплава в водных растворах полимеров:

1. способ закалки твердого сплава в 10 % водном растворе полимера ПК-М (патент РФ № 2294261)

2. способ закалки твердого сплава на основе карбида вольфрама в 4 % водном растворе полимера Термовит М (патент РФ № 2392342).

Вышеперечисленные способы закалки карбидовольфрамового твердого сплава способствуют дополнительному легированию кобальтовой связующей, повышению её твёрдости, что позволяет увеличивать силу удара при штамповке и является полезным для сплава в целом. При этом улучшается экология в цехе и произведена замена дорогостоящего индустриального масла И-20А на водные растворы полимеров.

Экономический эффект за 2011 год от внедрения в производство: водного раствора полимера ПК-М составил 470 тыс. рублей, водного раствора полимера Термовит М – 580 тыс. рублей.

Настоящий акт составлен для констатации научной и практической значимости результатов НИР и не является основанием для финансовых претензий.

Начальник цеха
материалообработки

A large, stylized handwritten signature in blue ink, belonging to A.M. Zharov.

А.М. Жаров

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

«Утверждаю»
технический директор
ООО «Технокомплекс-НК»
А.В. Прохоренко
«10» 13 2012 г.

**Заключение**

об использовании в производстве результатов
научно-исследовательской работы Осколковой Т.Н.

Твёрдые сплавы типа ВК8 используют при механической обработке труднообрабатываемых металлов и сплавов при низкой скорости резания, где влияние температуры исключено, поскольку при более высокой температуре карбидовольфрамовый инструмент изнашивается из-за адгезии между режущим и обрабатываемым материалом.

Одним из эффективных путей увеличения скорости резания и износостойкости режущих инструментов является создание покрытий на неперетачиваемых режущих пластинах из твёрдых сплавов.

В работе Осколковой Т.Н. на поверхность пластины из твёрдого сплава ВК8 было нанесено ионно-плазменное TiZrN покрытие толщиной до 15 мкм с хорошей адгезией с твердосплавной подложкой. Его нанотвердость достигает значений 38000 МПа. Трибологические испытания показали уменьшение площади сечения трека изношенных образцов с покрытием по сравнению с исходными образцами в 29...30 раз.

Ионно-плазменное напыление является финишной операцией, поэтому очень важным показателем качества обработанной поверхности является шероховатость. Профилометрия показала, что ионно-плазменное покрытие не ухудшает качество поверхности образцов. Шероховатость поверхности исходного образца составляет $R_a = 1,32$ мкм. После нанесения ионно-плазменного TiZrN покрытия на твёрдый сплав ВК8 шероховатость поверхности образца составляет $R_a = 0,9$ мкм.

Использование предлагаемой Осколковой Т.Н. технологии нанесения износостойких ионно-плазменных TiZrN покрытий на неперетачиваемых режущих пластинах из твёрдого сплава ВК8 приводит к увеличению скорости резания при механической обработке.

Ожидаемый годовой экономический эффект от применения карбидовольфрамовых пластин из ВК8 с износостойким покрытием составит 980 тыс. рублей.

Начальник цеха металлообработки



А.М. Жаров

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

УТВЕРЖДАЮ:

технический директор

ООО «Технокомплекс-НК»

А.В. Прохоренко

«16» 06 2011 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

о промышленном использовании результатов
научно-исследовательской работы Осколковой Т.Н. «Разработка способов по-
верхностного упрочнения карбидовольфрамовых твердых сплавов»

Удельный вес операций штамповки в общем объеме обработки металлов давлением постоянно увеличивается благодаря высокой производительности и практически безотходности такой технологии. Однако положительный эффект в этих операциях достигается лишь при достаточной стойкости инструмента.

Эксплуатация вырубных твердосплавных штампов из сплавов ВК10КС показала, что износ твердых сплавов протекает путем истирания.

Эффективным решением проблемы повышения износостойкости карбидовольфрамовых штампов является применение разнообразных покрытий, кардинально изменяющих свойства поверхностных слоев, поэтому разработка Осколковой Т.Н. новых способов поверхностного упрочнения твердого сплава ВК10КС вызывает практический интерес для ООО «Технокомплекс-НК».

Основная ценность данной работы заключается в практических рекомендациях применения методов упрочнения для твердосплавных штампов на основе комплексных исследований твердого сплава ВК10КС после нанесения на его поверхность ионно-плазменного и электроэрозионного покрытия.

По результатам исследования с целью увеличения износостойкости твердого сплава ВК10КС на поверхность вырубного штампа из этого сплава методом электроэрозионного упрочнения легированием было нанесено покрытие из твердого сплава с меньшим содержанием кобальта (ВК6-ОМ). Установлено,

что твёрдость поверхности твёрдого сплава после электроэрозионного упрочнения легированием возрастает в среднем в 2 – 2,5 раза, площадь износа по сравнению с исходным состоянием уменьшается в 13 раз. При этом эксплуатационная стойкость штампов повысилась в 3 – 4 раза.

Нанесение ионно-плазменного двухэлементного покрытия состава TiZrN на поверхность твёрдого сплава ВК10КС приводит к формированию сверхтвёрдого слоя (HV 39000 МПа) толщиной 15 мкм с хорошей адгезией с твёрдосплавной подложкой, площадь износа по сравнению с исходным состоянием уменьшается в среднем в 30 раз. Эксплуатационная стойкость штампов повысилась в 5 – 6 раз.

Результаты НИР планируется внедрить в производство при поверхностном упрочнении вырубных твёрдосплавных штампов.

Предполагаемый экономический эффект от внедрения результатов НИР составит 1,3 млн. рублей в год.

Начальник цеха металлообработки



А.М. Жаров

ПРИЛОЖЕНИЕ И

«Утверждаю»:

технический директор

ООО «Технокомплекс-НК»

А.В. Прохоренко

13 2013 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

об использовании в производстве способа поверхностного упрочнения твердых сплавов группы ВК, предлагаемого к.т.н., доцентом Сибирского государственного индустриального университета Осколковой Т.Н.

В настоящее время для увеличения долговечности твердых сплавов группы ВК применяют методы упрочнения концентрированными потоками энергии. Один из методов такой обработки – электровзрывное легирование, который заключается в формировании структуры и изменении свойств при импульсном воздействии на поверхность многофазной плазменной струей, сформированной из продуктов электрического взрыва проводников. В качестве проводников применялись углеграфитовые волокна, алюминиевая и титановая фольги.

Результаты исследования показали, что максимальная поверхностная твердость (25000 МПа) и износостойкость сплава ВК10КС получена при обработке электровзрывом титановой фольги. Причинами упрочнения являются измельчение структурных составляющих и формирование новых высокотвердых фаз, состоящих из элементов материала основы и взрывааемых проводников.

Выявлено, что возможности такой обработки могут быть увеличены путем внесения в область взрыва дополнительной порошковой навески высокотвердых частиц карбида кремния, боридов, алмазной пуд-

ры, которые переносятся плазменной струей на облучаемую поверхность. Важным практическим моментом работы является вывод о том, что максимальная твердость поверхности твердого сплава достигается при электровзрывном легировании в случае использования титановой фольги с навеской бора и составляет 28000 МПа.

Ценность технологии заключается в том, что при использовании недорогостоящей компактной установки существует возможность повышения поверхностной твердости твердого сплава ВК10КС в 2,5 – 3 раза.

Установленные Осколковой Т.Н. закономерности интересны не только в научном, но и прикладном отношении, т.к. дают четкие рекомендации по применению данного способа обработки поверхности твердого сплава ВК10КС, что позволит в дальнейшем прогнозировать срок службы этого сплава при эксплуатации.

Результаты исследований планируется использовать для внедрения в производство в условиях ООО «Технокомплекс-НК» при поверхностном упрочнении штампового и режущего инструмента для повышения его надежности и долговечности.

Начальник цеха
материалообработки



А.М. Жаров

ПРИЛОЖЕНИЕ К

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
 высшего образования
 «Сибирский государственный индустриальный университет»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
 – проректор

А.В. Феокистов

01 2017 г.

АКТ

о внедрении результатов НИР Осколковой Татьяны Николаевны
 в учебный процесс

Результаты: упрочняющие технологии карбидовольфрамовых твёрдых сплавов, монографии «Нано: структуры, материалы и технологии» (авторы: Е.А. Будовских, В.Е. Громов, Д.В. Загуляев, С.В. Коновалов, О.И. Нохрина, Т.Н. Осколкова, В.Я. Чинокалов) и «Формирование структурно-фазовых состояний металлов и сплавов при электровзрывном легировании и электронно-пучковой обработке (авторы: Е.А. Будовских, Е.С. Вашук, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, Н.Н. Коваль, Т.Н. Осколкова, Д.А. Романов, В.Д. Сарычев, С.Ю. Филимонов), научно-исследовательскую работу «Обоснование и выбор оптимальных режимов легирования, модифицирования стали и сплавов с использованием нанотехнологий и термомеханического упрочнения проката с целью формирования наноструктурного состояния поверхности для повышения механических свойств», выполненную по гранту при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг., государственный контракт П 332, а также научно-исследовательскую работу «Развитие теории и совершенствование процессов сварки и упрочнения сталей и твердых сплавов на основе формирования наноструктурных сварных швов и покрытий с заданными физико-механическими свойствами для повышения надежности и долговечности инструментов, деталей, узлов и механизмов», выполненную в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.153.2014/К, исполнителем которых являлась Т.Н. Осколкова, внедрены в учебный процесс на основании решения кафедры обработки металлов давлением и металлостроения. ЕВРАЗ ЗСМК, протокол № 8-16 от 05.04.2017 г.

Указанные результаты используются в учебном процессе при подготовке аспирантов по направлению 22.06.01 – Технологии материалов

(направленность – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов) и включены в занятия по дисциплинам «Современные способы упрочнения металлов и сплавов» и «Инновационные технологии упрочняющих обработок металлов и сплавов».

Заведующий кафедрой
обработки металлов давлением
и металловедения. ЕВРАЗ ЗСМК,
д.т.н., профессор



А.Р. Фастыковский

Начальник Управления
научными исследованиями
к.т.н., доцент



А.И. Куценко

Начальник учебно-методического
управления, к.т.н., доцент



О.Г. Приходько

ПРИЛОЖЕНИЕ Л

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

о практической значимости и апробации результатов
научно-исследовательской работы Т.Н. Осколковой по термическому
упрочнению твёрдого сплава, которым оснащают горно-режущий
инструмент

Потребность народного хозяйства в топливе определяет необходимость его добычи. При этом одной из основных технологических операций является разрушение горных пород твёрдосплавным инструментом. Учитывая острый дефицит в вольфрамовом сырье, трудно рассчитывать на дальнейшее значительное увеличение количества горно-режущего инструмента, оснащённого вольфрамо-кобальтовым твёрдым сплавом. Всё это обусловило необходимость поиска путей повышения долговечности этого твёрдосплавного горно-режущего инструмента.

Осколковой Т.Н. в своей научно-исследовательской работе было предложено проведение термической обработки (закалки) твёрдых сплавов группы ВК, предназначенных для оснащения горно-режущего инструмента. Последующая промышленная апробация резцов типа РС с термообработанным твёрдым сплавом это подтвердила, показав их более высокие эксплуатационные качества.

Испытания горно-режущего инструмента проводили на шахте «Тагарышская». Испытывали комбайновые резцы типа РС, оснащённые термически упрочнённым твёрдым сплавом (ВК10КС) и аналогичным твёрдым сплавом без упрочнения.

Как правило, во всех случаях наблюдается уменьшение количества выхода из строя резцов с термически упрочнённым твёрдым сплавом по причине его поломки, что сокращает время на замену резцов режущего органа (сокращаются ремонтные работы). В большинстве случаев отмечается

увеличение средней скорости проходки на 8-10% и уменьшается количество угольной пыли в забое вследствие снижения износа твёрдого сплава. В целом отмечено увеличение срока эксплуатации резцов с термоупрочнённым твёрдым сплавом на 25-30%, при этом достигается также повышение производительности труда на один погонный метр проходки и экономии дефицитных вольфрамовых твёрдых сплавов.

Результаты натурных испытаний резцов с упрочнённым твёрдым сплавом представляет интерес в прикладном отношении, т.к. позволяют прогнозировать поведение твёрдого сплава при эксплуатации.

Данные результаты испытаний будут предложены заводам-изготовителям, которые должны учитываться в качестве рекомендации при разработке технологии изготовления горно-режущего инструмента, оснащённого твёрдым сплавом, с целью повышения надёжности и долговечности этого инструмента.

Директор ЗАО УК «Казанковская»,

Директор филиала «Шахта «Тагарышская»



В.В.Хрипков