

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО СПЛАВА МЕТОДОМ ТГХО

А.А. Шматов, О.Г. Девойно, Ю.О. Лисовская

В работе исследованы структура и свойства поверхности твердого сплава, подвергнутого термогидрохимической обработке (ТГХО). ТГХО включает: (1) химическую обработку в оксидной вододисперсной среде; (2) термообработку. В результате оптимизации процесса ТГХО коэффициент трения твердосплавной поверхности снизился в 3,8 раза. Разработанная технология повышает стойкость режущих инструментов в 1,3 – 4,0 раза, по сравнению с традиционными.

Ключевые слова: твердый сплав, инструмент, упрочнение, твердосмазочное покрытие.

Введение

Проблема повышения износостойкости твердосплавных инструментов, по-прежнему, остается актуальной. Решить ее можно путем модифицирования сплавов тугоплавкими соединениями с помощью различных методов обработки. Наибольший научный и практический интерес в этом плане представляет процесс термогидрохимической обработки (ТГХО), поскольку применим для готовых к эксплуатации твердосплавных инструментов, не изменяет их первоначальные размеры, форму и структуру [1–4].

Согласно настоящим представлениям в области трения и изнашивания [5–7] лучшими антифрикционными свойствами в атмосферных условиях обладают материалы и покрытия на основе сульфидов и оксидов. Однако предпочтение при разработке покрытий отдается оксидам, поскольку они являются постоянной составляющей граничного слоя, образующегося при трении любого материала. При формировании оксидной пленки определенного состава и структуры можно создать поверхностное упрочнение (эффект Роско) и снизить сопротивление сдвигу при трении (эффект Ребиндера, Берналла и др.); причем эффект Ребиндера реализуется только в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) [7, 8]. Согласно молекулярно-механической теории трения повышение износостойкости инструмента можно достичь при выполнении двух основных условий: при высокой твердости поверхности инструмента и низкой прочности его адгезионной связи с обрабатываемым материалом [6, 7].

В результате модифицирования поверхности твердого сплава можно сформировать наноструктуру на основе тугоплавких и сверхтвердых материалов [1–4, 9]. Наноструктурированные материалы и покрытия облегчают разрыв адгезионных соединений в зоне тре-

ния; в тоже время твердость наноматериалов из тугоплавких соединений возрастает 2 – 3 раза [10]. Именно покрытия, сформированные методом термогидрохимической обработки, имеют наноструктуру и обладают твердосмазочными свойствами (сверхпластичностью). [1–4]. В условиях интенсивной эксплуатации инструментов, когда в зоне трения отсутствует смазка или ее подача ограничена, наилучшим способом снижения коэффициента трения является нанесение твердосмазочных покрытий на режущую кромку инструмента. ТГХО является наиболее простым и универсальным методом. С его помощью можно создавать наноструктурированные покрытия на основе оксидов, сульфидов, карбидов, других антифрикционных материалов и их композиций [1–4].

Из приведенного анализа следует, что процесс ТГХО имеет большие перспективы для своего развития, прежде всего для высокопроизводительных инструментов, испытывающих значительные механические и температурные нагрузки. Однако вопросы, связанные с термогидрохимической обработкой практически всех инструментальных материалов мало изучены.

В настоящей работе поставлены задачи: 1) сравнить триботехнические свойства твердосплавной поверхности, подвергнутой ТГХО в вододисперсных оксидных средах; 2) оптимизировать процесс ТГХО твердого сплава; 3) изучить структуру и напряженное состояние поверхностных слоев твердого сплава, подвергнутого ТГХО; 4) апробировать разработанный процесс ТГХО в промышленности.

Объекты и методика исследований

Все исследования проведены на твердых сплавах ВК6 и Т15К6, которые подвергали термогидрохимической обработке. Этот процесс осуществляли в 2 этапа путем: (а) гид-

рохимической обработки (ГХО) поверхности при температуре 95 – 100 °С в течение 40 – 120 минут в вододисперсной среде на базе наноразмерных порошков оксидов; (б) последующей термической обработки (ТО), включающей нагрев до температуры 130 – 1050 °С, выдержку в течение 30 – 60 минут и охлаждение. Вододисперсную среду предварительно готовили по специальной технологии диспергирования грубодисперсных частиц оксидов (размером не более 5 мкм) до наноуровня при добавлении 5% водорастворимого поверхностно-активного вещества (сульфанола). Готовым считался рабочий состав с кислотностью РН 6 – 8, которую устанавливали и поддерживали путем дозированного введения NH_4OH . При проведении химической обработки образцы выдерживали в ванне с готовым составом водной насыщающей среды, нагретой до температуры процесса. После каждой операции подготовки и химической обработки образцы промывали в воде. Изотермическую выдержку твердых сплавов проводили в воздушной среде до 250 °С, выше этой температуры – под слоем флюса SnCl_2 или плавкого затвора B_2O_3 .

Для изучения структуры твердых сплавов, подвергнутых ТГХО, применяли микроструктурный, рентгеноструктурный и другие анализы. Тонкую структуру покрытий исследовали на атомно-силовом микроскопе «Nanoscope 3D» (Veeco, USA). Определение триботехнических свойств поверхности осуществляли на микротрибометре возвратно-поступательного типа (ИММС, г. Гомель) по схеме «подвижный шарик – неподвижная плоскость» при условиях испытаний: нагрузка 1 Н; длина хода (трека) 3 мм, скорость 4 мм/с; пара трения: упрочненный сплав (плоскость) – сталь ШХ15 (сфера диаметром 4 мм) [4]. Показатель относительной стойкости упрочненного инструмента определяли по формуле $K_w = t_2/t_1$, где t_1 – время работы (длина рабочего хода) исходного инструмента; t_2 – время работы упрочненного инструмента.

Результаты исследований

Процесс термогидрохимической обработки имеет двойственный характер упрочнения: (1) на поверхности твердого сплава осаждается твердосмазочное покрытие (2) в подслое формируется модифицированная зона с высокими напряжениями сжатия.

Оптимально полученные покрытия на твердых сплавах имеют малую толщину (до 1 мкм). Это ограничивает число методов, с помощью которых можно изучить свойства тер-

могидрохимических (ТГХ) покрытий. Для твердосмазочных покрытий широко применяют методы исследования триботехнических характеристик, определяющей из которых является коэффициент трения [3, 4, 10].

Триботехнические исследования

Полученные твердосмазочные покрытия, благодаря формированию нанокристаллической структуры, обладают сверхпластичными свойствами. Результаты (рис. 1) сравнительных трибологических испытаний поверхности твердого сплава ВК6, подвергнутого 2 ч. химической обработки (без термообработки) позволили сделать заключение, что в условиях сухого трения скольжения и воздушной атмосферы: твердосмазочные гидрохимические (ГХ) покрытия на основе нанооксидов имеют высокие антифрикционные свойства.

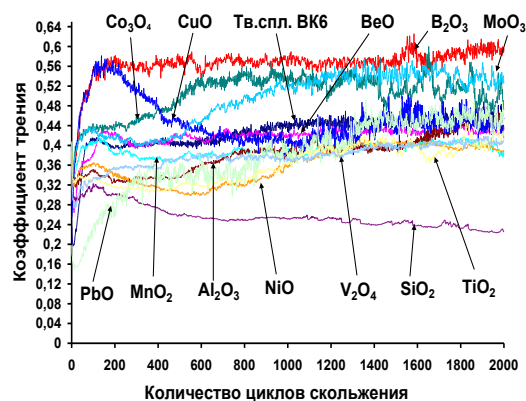


Рисунок 1 – Сравнительная диаграмма изменения коэффициента трения (без смазки) от длительности изнашивания поверхности твердого сплава ВК6 после ГХО в среде на основе однокомпонентных оксидов

На основании оптимизации и компьютерного проектирования процесса ТГХО твердого сплава ВК6 с помощью синтез – технологий определены технически – оптимальные режимы и составы вододисперсных нанооксидных сред [4]. Обработка твердого сплава ВК6 по оптимальному режиму (ХО при 100 °С,

19 мин. в составе $\text{TiO}_2 + \text{MoO}_3$, затем ТО при 1035 °С, 10 мин.) позволила существенно (в 3,8 раза) снизить коэффициент трения поверхности при сухом скольжении, по сравнению с исходным состоянием (рис. 2).

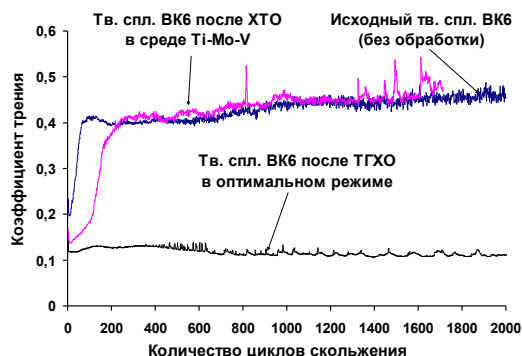


Рисунок 2 – Сравнительная диаграмма изменения коэффициента трения (без смазки) от длительности изнашивания поверхности твердого сплава ВК6 до и после ТГХО

В результате оптимизации процесса ТГХО выявлена важная эксплуатационная особенность разработанных покрытий. ТГХ оксидные покрытия отличаются, от ныне известных наноструктурированных покрытий [9, 10], более высокой термической стабильностью: даже после нагрева до 1035 °С и выдержки в течение 10 мин. полученные покрытия сохраняют очень низкий коэффициент трения ($f = 0,106$) (рис. 2).

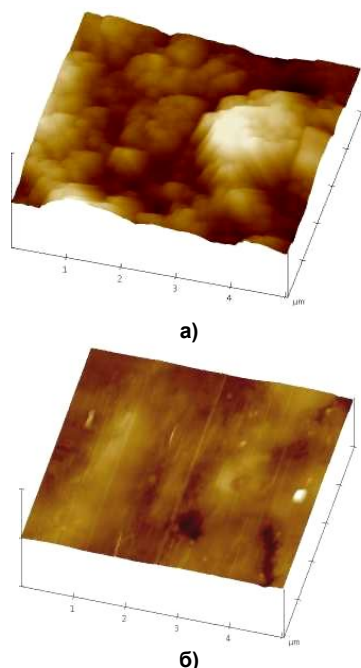


Рисунок 3 – Морфология поверхности твердого сплава ВК6, подвергнутого ТГХО, до (а) и после испытаний на трение без смазки (б) режим ТГХО: ХО в среде $TiO_2 + MoO_3$ при $T=100\text{ }^{\circ}C$, $t=15$ мин, ТО при $T=1000\text{ }^{\circ}C$, $t= 10$ мин

Для инструмента, у которого место контакта с обрабатываемой деталью меняется со временем [11], важно на протяжении всего периода эксплуатации иметь не только минимальные, но неизменные значения коэффициента трения. Таким требованиям отвечают ТГХ покрытия (рис.2); и в этом они имеют преимущества перед известными твердосмазочными покрытиями [9].

Структурный анализ поверхности ТГХ упрочненного твердого сплава ВК6 свидетельствует о том, что полученные наноструктурированные покрытия при трении хорошо пластифицируются (рис. 3).

Структурные исследования

Такие исследования в настоящей работе были проведены на твердосплавных образцах, упрочненных ТГХО в оптимальных вододисперсных средах на основе оксидов $TiO_2 + MoO_3$.

С помощью атомно-силового микроскопа «Nanoscope 3D» изучали морфологию и кинетику формирования наноструктурированных слоев сначала в результате гидрохимической обработки твердого сплава ВК6 в оптимальном вододисперсном составе, а затем после нагрева до температур от 100 до 1050 °С. ТГХ покрытия на твердом сплаве ВК6 имеют сложную структуру поверхности, состоящую из неоднородных по цвету и форме зерен (рис. 4) на основе комплексно легированных оксидов. Эти покрытия имеют столбчатую (волоконистую) структуру, которая лучше выявляется на толстых слоях, поскольку средняя длина волокон составляет 700 нм (рис. 4 а). ТГХ покрытия формируются с нано- или нанокомпозитной структурой.

Вододисперсная насыщающая среда модифицирует керамический твердый сплав в 10 раз быстрее, чем сталь: толщина твердосмазочного покрытия на сплаве ВК6 после 2 часов ГХО составила 5 - 7 мкм, при этом кластерные органические соединения проникают в твердосплавную режущую пластину на всю 5 мм толщину (рис. 5). Наличие органических соединений на базе ПАВ и оксидов $TiO_2 + MoO_3$, определяли с помощью фокусированного пучка ионов Ga на установке НаноФаb-100, оснащенной модулями сканирующей зондовой микроскопии. Наибольшая концентрация органических соединений (светлых на рис. 5) сосредоточена на поверхности твердосплавного образца (на глубине

до 150 мкм) в виде скоплений частиц неправильной формы размером 1 - 15 мкм.

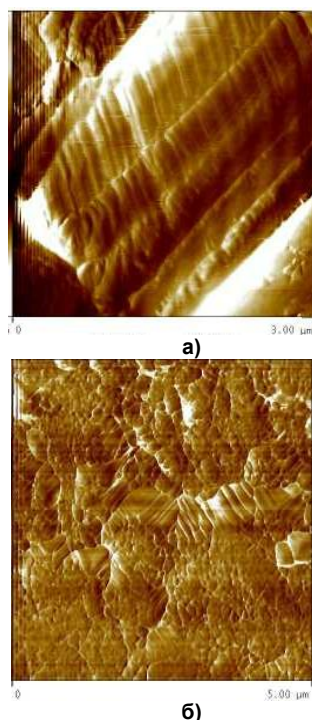


Рисунок 4 – Структура излома (а) и микрорельеф (б) поверхности твердого сплава ВК6, подвергнутого ТГХО в оптимальной вододисперсной среде на основе $\text{IO}_2 + \text{MoO}_3$

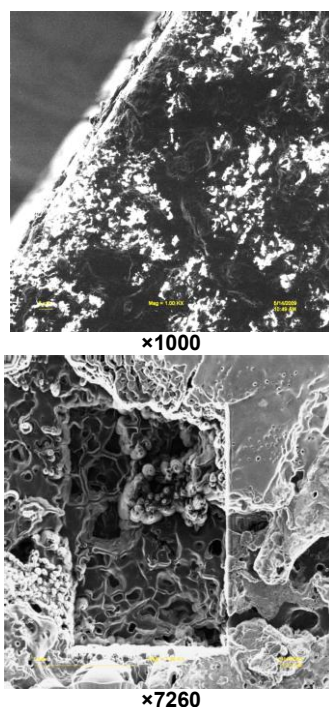


Рисунок 5 – Распределение органического соединения (светлый фон) в твердом сплаве ВК6, подвергнутого ТГХО в оптимальной среде на основе $\text{TiO}_2 + \text{MoO}_3$

В результате травления поверхностных слоев твердого сплава высоко энергетичными ионами Ga при увеличении ($\times 7260$) выявлена слоистая структура органических образований (рис. 5), которые преимущественно сосредоточены на границах карбидных фаз и порах твердосплавной основы.

Напряженное состояние

Рентгеноструктурные исследования (табл. 1) показали, что после ТГХО твердых сплавов Т15К6 и ВК6 формируются остаточные сжимающие напряжения 1-го рода. Все съемки выполнялись на дифрактометре ДРОН - 3.0 в режиме сканирования по точкам в монохроматизированном CuK_α излучении. Расчет макронапряжений в твердых сплавах осуществляли по методике [12]. Величина макронапряжений сжатия возрастает в 2 - 3 раза, по сравнению с необработанными сплавами и сравнима с уровнем напряжений, создаваемых методами пластической деформации (ППД, МГПД и др.) [13, 14]. Если при ППД создается плотность дислокаций, равная $10^{10} - 10^{12}$ на см^{-2} [15], то при ТГХО твердых сплавов число дислокаций существенно не меняется, по сравнению с исходным состоянием (табл. 1).

Таблица 1 - Результаты рентгеновского анализа твердых сплавов до и после ТГХО

Материал	Режим обработки	Фаза (линия)	2θ , град	σ , МПа	Плотность дислокаций, 10^9 см^{-2}
Т15К6	Исх.	WC (211)	117,30	-120	1,84246
	ТГХО	[25-1047]	117,26	-235	2,47587
ВК6	Исх.	WC (211)	117,30	-71	1,96186
	ТГХО	[25-1047]	117,25	-210	1,97629

Микронапряжения (2-го рода) в ТГХ упороченных твердых сплавов выявлены не были, не отмечено также статических искажений решетки [12]. Рентгеновским анализом не установлен фазовый состав ТГХ покрытий, поскольку их наноструктура справедливо считается рентгеноаморфной [16, 17].

Улучшение износостойкости твердого сплава при его гидрохимической обработке, можно объяснить реализацией эффекта Ребиндера, который носит адгезионный характер взаимодействия поверхности любых твердых тел с поверхностно-активными веществами [8]. В нашем случае присутствие ПАВ в насыщающей среде позволяет интенсифицировать процесс поверхностного диспергирования оксидов и твердого сплава, образуя устойчивую дисперсную систему на ос-

нове мицелл, которые на начальной стадии износа способны направленно двигаться в зону контакта и снижать силы адгезии [5–7]. В результате по принципу диффузионно-вакансионного механизма происходит скольжение внутри покрытия, но с малыми затратами энергии. Такое свободное перемещение слоев покрытия в процессе изнашивания обеспечивает ему самосмазывающий эффект.

Применение результатов исследований

Результаты производственных испытаний свидетельствуют о том, что ТГХО с использованием разработанных нанооксидных составов позволяет увеличить износостойкость различных видов твердосплавных инструментов в 1.3 – 4.0 раз, по сравнению с необработанными (табл. 2). Причем наивысшие показатели износостойкости упрочненных твердосплавных режущих инструментов достигнуты при черновой токарной и фрезерной обработке сталей и цветных сплавов. Процесс внедрен в Беларуси на предприятиях «МТЗ», «БелАЗ», «Мотовело» и др.

Таблица 2 - Результаты испытаний твердосплавных инструментов, подвергнутых ТГХО

Вид инструмента	Материал инструмента	Обрабатываемый материал	Повышение стойкости, $K_{\text{ш}}$
ПО «БелАЗ»			
Режущие пластины для чистовой токарной обработки	Твердый сплав T15K6	Сталь 40X (HB217)	>2
РУП «Кузнецкий завод тяжелых штампов» (КЗТШ)			
Режущие пластины для чистовой токарной обработки	Твердый сплав T15K6	Сталь 20	1,8 – 1,9
АП «Минский подшипниковый завод»			
Торцевые фрезы сборные	Твердый сплав T15K6	Конструкционные, инструментальные стали	2,1
Резцы гальтельные			2
РУПП «Автогидроусилитель» (АГУ)			
Режущие пластины для чистовой токарной обработки	Твердый сплав T15K6	Сталь 30ХГТ (HB229)	2
РУП «Белорусский металлургический завод» (БМЗ)			
Торцевые фрезы сборные	Твердый сплав МК8	Медный сплав М1Р0	1,6 – 2
Режущие пластины для черновой токарной обработки	Твердый сплав РТ40	Сталь 20	2,6 – 3,3
Режущие пластины для чистовой токарной обработки	Твердый сплав МР4	Сталь 3	1,3
Волоки	Твердые сплавы	металлокорд	1,4 – 1,8
ОАО Минский мотовелозавод (ММВЗ или Мотовело)			
Режущие пластины для черновой фрезерной обработки	Твердый сплав T15K6	Стали ШХ15, 4Х5МФС	3 – 4

Выводы

Разработанный процесс термогидрохимической обработки имеет двойственный характер упрочнения: на поверхности твердого сплава осаждается наноструктурированное твердосмазочное покрытие, а в подслое формируется модифицированная зона с высокими напряжениями сжатия, сравнимыми с уровнем напряжений, создаваемых методами поверхностной пластической деформации.

В результате оптимизации процесса термогидрохимической обработки коэффициент трения твердосплавной поверхности снизился в 3,8 раза, по сравнению с исходным состоянием. Отмечена высокая термическая стабильность нанокомпозитных структур полученных покрытий, которые даже после нагрева до 1035 °С сохраняют очень низкий коэффициент трения ($f = 0,106$) в случае отсутствия смазки.

Разработан простой способ термогидрохимической обработки, который позволяет повысить стойкость различных видов твердосплавных инструментов в 1.3 – 4.0 раза выше, в сравнении со стандартными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент 2023027 (Российская Федерация) Шматов А. А., Ворошнин Л. Г. Способ упрочнения инструмента из быстрорежущей стали. Бюл. 21, 1994.
2. Shmatov A. A. Low-temperature and high-temperature thermochemical hardening technologies for hard alloys // ESDA 2006: Proceedings of the International Conference – Turin, Italy, 2006. – P. 127–132.
3. Шматов, А. А. Нанотехнология низкотемпературного термохимического упрочнения готового к эксплуатации инструмента // Сб. науч. тр. / Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение. – Мн., 2009. – С. 221–230.
4. Шматов А.А. и др. Исследование и компьютерное проектирование процесса ТГХО твердого сплава ВК6 // Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. – 2010. – №8. – С. 125–133.
5. Гаркунов Д. Н., Корник П.И. Виды трения и износа. Эксплуатационные повреждения деталей машин. – М.: Изд-во МСХА, 2003. – 344 с.
6. Мышкин Н. К., Петроковец М. И. Трение, смазка, износ.–М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 368 с.
7. Польцер Г., Майсснер Ф. Основы трения и изнашивания. – М.: Машиностроение, 1984. – 264 с.
8. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. – М.: Машиностроение, 1974. – Т.2 – 135 с.
9. Витязь П. А. Твердосмазочные покрытия в машиностроении.– Мн.: Бел. наука, 2007. – 170 с.

10. Материаловедение. Технология конструкционных материалов / под ред. В. С. Чередниченко. – М.: Омега-Л, 2008 – 752 с.

11. Бельский С. Е., Тофпенец Р. Л. Структурные факторы эксплуатационной стойкости режущего инструмента – Мн.: Наука и техника, 1984. – 128 с.

12. Горелик С.С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М: Металлургия, 1970. – 107 с.

13. Научные основы повышения малоцикловой прочности / под. ред. Н. А. Махутова. – М.: Наука, 2006. – 623 с.

14. Бойцов В. Б., Чернявский А. О. Технологические методы повышения прочности и долговечности. – М.: Машиностроение, 2005. – 128 с.

15 Материаловедение: учебник для вузов / под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. – М.: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2005. – 648 с.

16. Наноструктурные материалы – 2008. (НАНО-2008): материалы Первой междунар. науч. конф. – Мн.: Белорус. наука, 2008. – 765 с.

17. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.

Шматов А.А., к.т.н., с.н.с., доцент, ведущий научный сотрудник НИИЛ акустики и специальных материалов,

e-mail: shmatov@cosmostv.by

Девоино О.Г., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник НИИЛ плазменных и лазерных технологий

e-mail: scvdmmed@bntu.by

«Белорусский национальный технический университета», г. Минск

Лисовская Ю.О., заведующая группой химико-спектрального анализа ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси

e-mail: lisovskayauliya@hotmail.com