

УДК 621.78.001, 621.81

А. А. Шматов, доктор технических наук, доцент
Белорусский национальный технический университет, пр-т Независимости, 65, 220013 Минск,
Республика Беларусь, +375 (29) 377 73 57, shmatovalexander@gmail.com

ХАРАКТЕР УПРОЧНЕНИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ПРИ ТЕРМОГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Изучаемый процесс термогидрохимической обработки включает: 1) гидрохимическую обработку сплава в вододисперсионной $TiO_2 + MoO_3$ среде; 2) термообработку. Сформулированы научные принципы создания метода термогидрохимической обработки: а) реализация механизмов получения покрытий с метастабильной структурой, обладающей повышенными свойствами; б) обработка инструментальных сплавов в условиях воздействия кипящей водной дисперсионной среды для создания высокого химического градиента и генерации импульсов термо- и гидродавления; в) реализация механизмов формирования твердосмазочных покрытий, препятствующих адгезионному схватыванию, и др. Триботехнические исследования показали, что влияние процесса термогидрохимической обработки на коэффициент трения твердого сплава носит детерминированный по времени характер упрочнения. Проведена оптимизация термогидрохимической обработки, что позволило в 3,8...4,2 раза снизить коэффициент трения без смазки сплава ВК6 по сравнению с исходным состоянием. Установлен двойной эффект упрочнения твердых сплавов при термогидрохимической обработке за счет осаждения наноструктурированных твердосмазочных покрытий и формирования в подслое высоких напряжений сжатия (до 210...235 МПа), сравнимых с уровнем напряжений, создаваемых методами поверхностной пластической деформации. Разработанная технология повышает в 1,3...4,0 раза стойкость твердосплавных инструментов по сравнению с необработанными.

Ключевые слова: термогидрохимическая обработка; твердый сплав; твердосмазочное покрытие; инструменты.
Рис. 3. Табл. 2. Библиогр.: 12 назв.

A. A. Shmatov, DSc in Technical Sciences, Associate Professor
Belarusian National Technical University, 65 Nezavisimosti Prospect, 220013 Minsk,
the Republic of Belarus, +375 (29) 377 73 57, shmatovalexander@gmail.com

THE NATURE OF HARD ALLOYS HARDENING DURING THERMOHYDROCHEMICAL TREATMENT

The studied process of thermohydrochemical treatment involves: 1) hydrochemical treatment of surface in a water-dispersive $TiO_2 + MoO_3$ medium; 2) heat treatment. The scientific principles for the creation of the thermohydrochemical treatment method are formulated: a) the implementation of mechanisms for obtaining coatings with a metastable structure with enhanced properties; b) the processing of tool alloys under the influence of a boiling aqueous dispersion medium to create a high chemical gradient and generate pulses of thermal and hydraulic pressures; c) the implementation of mechanisms for the formation of solid lubricating coatings to prevent adhesive grasping, etc. Tribotechnical researches have shown that the effect of the thermohydrochemical treatment process on the friction coefficient of the hard alloy has a time-deterministic nature of hardening. The optimization of thermohydrochemical treatment of the TC6 hard alloy has been carried out, which made it possible to reduce the friction coefficient without lubrication of the TC6 alloy by a 3.8...4.2 times compared to the initial state. A double effect of hardening of hard alloys during thermohydrochemical treatment due to the deposition of nanostructured solid lubricating coatings and the formation in the sublayer of high compressive stresses (up to 210...235 MPa), comparable to the level of stresses created by the SPD methods, has been established. The developed technology increases the durability of carbide tools by 1.3...4.0 times compared to untreated ones.

Key words: thermohydrochemical treatment; hard alloy; solid lubricating coating; tools.
Fig. 3. Table 2. Ref.: 12 titles.

Введение. В настоящее время потребность в режущих и формообразующих твердосплавных инструментах постоянно растет, поскольку в производстве все больше применяют специальные труднообрабатываемые сплавы и ужесточаются режимы их обработки, однако твердосплавные инструменты пока еще имеют недостаточную стойкость. Решить эту проблему мож-

но путем применения различных способов упрочнения [1]. Наибольший интерес в этом плане представляет процесс термогидрохимической обработки (далее — ТГХО), поскольку он отличается высокой эффективностью, производительностью и применим для готовых к эксплуатации инструментов. Процесс ТГХО включает гидрохимическую обработку (далее — ГХО) инструмента в вододисперсионной среде и последующую термообработку (ТО) [2].

Целью данной работы явилась разработка научно-методологических принципов создания метода ТГХО инструментов, изучение характера упрочнения и практическое применение технологии ТГХО твердых сплавов.

Научные принципы, положенные в основу ТГХО.

1. Прежде всего стояла задача в наибольшей мере реализовать термохимические источники воздействия на инструментальные сплавы, чтобы сформировать в них метастабильные структуры, при которых, согласно теории Дж. Мартина, Р. Доэрти, С. Т. Конобеевского, достигаются наиболее высокие свойства инструментов [3]. В работе сделаны теоретические предположения, что в процессах ТГХО этого можно достичь: а) значительным градиентом химической концентрации дисперсной фазы в насыщающей среде и на обрабатываемой поверхности; б) формированием сильно измельченной структуры твердого осадка, образуемого в насыщающей среде и на обрабатываемой поверхности; в) многократным повторением парожидкостной трансформации водной дисперсионной среды при циклической смене ее агрегатного состояния; г) интенсивным «псевдокавитационным» термогидродинамическим воздействием кипящей водной дисперсионной среды на поверхность инструмента и твердых керамических дисперсных частиц, входящих в состав водной среды.

2. Для создания более высокого химического градиента целесообразно проводить процесс ГХО в жидкой дисперсионной среде. Обязательным условием образования дисперсной системы являются взаимная нерастворимость дисперсной фазы и жидкой среды (воды), а также высокая раздробленность частиц дисперсной фазы. Диспергирование грубодисперсных систем (суспензий) можно осуществлять химическим методом пептизации, добавляя пептизатор (диспергатор), которым может быть поверхностно-активное вещество (далее — ПАВ), электролит или растворитель [4]. При ГХО диспергирование водных грубодисперсных составов (суспензий) осуществляют путем введения ПАВ, что позволяет реализовать эффект П. А. Ребиндера, состоящий в многократном снижении прочности и разрушении твердых частиц за счет адсорбции ПАВ, в результате чего происходит постепенный переход суспензии в коллоидный раствор (гидрозоль).

3. Температура водной дисперсионной насыщающей среды при ГХО должна быть максимально высокой, близкой к кипению, поскольку, согласно А. Энштейну, М. Смолуховскому, броуновское движение дисперсных частиц тем интенсивнее, чем выше температура, меньше размер этих частиц и вязкость среды [5].

4. Проведение процессов ГХО инструментальных сплавов в условиях воздействия кипящей водной дисперсионной среды ускоряет протекание всех физических и электрохимических процессов. В таких средах, насыщенных пузырьками пара, особенно при участии ПАВ, происходит локальное травление с образованием ювенильной поверхности, имеющей высокую реакционную способность формировать наноструктурированные пленки, препятствующие адгезионному схватыванию. Кроме того, в условиях активного кипения жидкости генерируются импульсы давления двух видов: гидродавления, созданного гидродинамическим воздействием среды при движении жидкости в процессе появления, всплытия и исчезновения пузырьков паровой фазы, и термодавления, созданного термодинамическим воздействием среды, связанного с конденсационным схлопыванием пузырьков пара при расширении жидкости за счет поступления в нее теплоты фазового перехода [6].

5. Термогидрохимическая обработка предназначена химически осаждать на поверхности материалов антифрикционные твердосмазочные покрытия, которые обладают резервными возможностями в жестких и катастрофических условиях эксплуатации инструментов [7]. Покрытия могут приобретать твердосмазочные свойства в случаях: а) когда созданы из материалов со слоистой поликристаллической структурой (графит, сульфиды); б) сформированы

на основе нанокристаллических материалов; в) реализуется теория Берналла, согласно которой твердое тело приобретает свойства жидкости, если в кристаллической решетке содержится более 10 % вакансий; г) реализуется эффект Ребиндера, который ведет к пластификации поверхностного слоя и созданию положительного градиента механических свойств в зоне трения; д) реализуется эффект Киркендалла, который приводит к селективному растворению из сплава легирующих элементов из-за различия их электрохимических потенциалов, в результате чего формируется квазижидкая пленка, снижающая коэффициент трения и фрикционный разогрев [8].

Так, ТГХО является наиболее простым методом получения твердосмазочных покрытий. С его помощью можно создавать наноструктурированные покрытия на основе оксидов, сульфидов, карбидов, углеродных и других антифрикционных материалов [2]. Такие покрытия облегчают разрыв адгезионных соединений в зоне трения; в то же время твердость нанокристаллических металлов и тугоплавких соединений возрастает в 2...3 раза [9]. Поскольку после ТГХО исходная структура материала сохраняется (не разупрочняется), а конечные размеры инструментов практически не меняются, термогидрохимически можно обработать готовые к эксплуатации инструменты. С другой стороны, в условиях интенсивной эксплуатации инструмента, когда в зоне трения отсутствует смазка, наилучшим способом снижения трения рабочей кромки инструментов является нанесение твердосмазочных покрытий.

Материалы и методы исследования. Термогидрохимической обработке подвергали твердые сплавы Т15К6 и ВК6. Сам процесс ТГХО осуществляли путем проведения двух операций: а) ГХО сплавов при температуре 95...100 °С в течение 10...60 мин в специально приготовленном вододисперсном составе на базе оксидов титана и молибдена; б) ТО путем нагрева до 120...1035 °С и выдержки в течение 30...60 мин. Вододисперсионную среду готовили путем нанодиспергирования микрочастиц (размером до 5 мкм) TiO_2 и MoO_3 в кипящей суспензии с добавлением в нее 5 % ПАВ (сульфанола). Готовой считалась ванна с кислотностью pH 6...9, которую поддерживали введением NH_4OH . После ГХО проводили нагрев сплавов: в воздушной среде — до 250 °С, а выше этой температуры — под слоем флюса $SnCl_2$ или B_2O_3 .

Исследования тонкой структуры и микрорельефа поверхности сплавов проводили на атомно-силовом микроскопе Nanoscope 3D (США).

Определение триботехнических свойств твердосплавной поверхности осуществляли на микротрибометре возвратно-поступательного типа по схеме «подвижный шарик — неподвижная плоскость» в паре трения: упрочненная плоскость — сталь ШХ15 (сфера диаметром 4 мм) при условиях испытаний: нагрузка — 1 Н, длина хода (трека) — 3 мм, скорость — 4 мм / с [2].

Для изучения напряженного состояния твердых сплавов применяли рентгеноструктурный анализ на дифрактометре ДРОН-3.0 в режиме сканирования по точкам в монохроматизированном CuK_{α} излучении. Расчет напряжений осуществляли по методике одной съемки как сумму напряжений σ_1 , σ_2 по формуле [10] $\sigma_1 + \sigma_2 = -E / \mu [(d_{\perp} - d_0) / d_0]$, где E — модуль Юнга, μ — коэффициент Пуассона, d_{\perp} — среднее межплоскостное расстояние для напряженного материала; d_0 — межплоскостное расстояние для ненапряженного материала.

Результаты исследования и их обсуждение. Оптимизация процесса ТГХО. Предварительные триботехнические исследования (рисунок 1) показали, что влияние процесса ТГХО на коэффициент трения твердого сплава без смазки носит детерминированный по времени характер упрочнения в условиях парожидкостной трансформации вододисперсионной среды на основе $TiO_2 + MoO_3$, как и в других средах на основе SiO_2 , SiC , FeO [2]. Это означает, что максимальное улучшение трибосвойств твердого сплава создается в начальный период ГХО (в данном случае для сплава ВК6 при 15 мин), а затем с увеличением времени его рабочие характеристики снижаются.

В результате многомерной компьютерной оптимизации технологии ТГХО твердого сплава ВК6 достигнуто значительное снижение его коэффициента трения (рисунок 2).

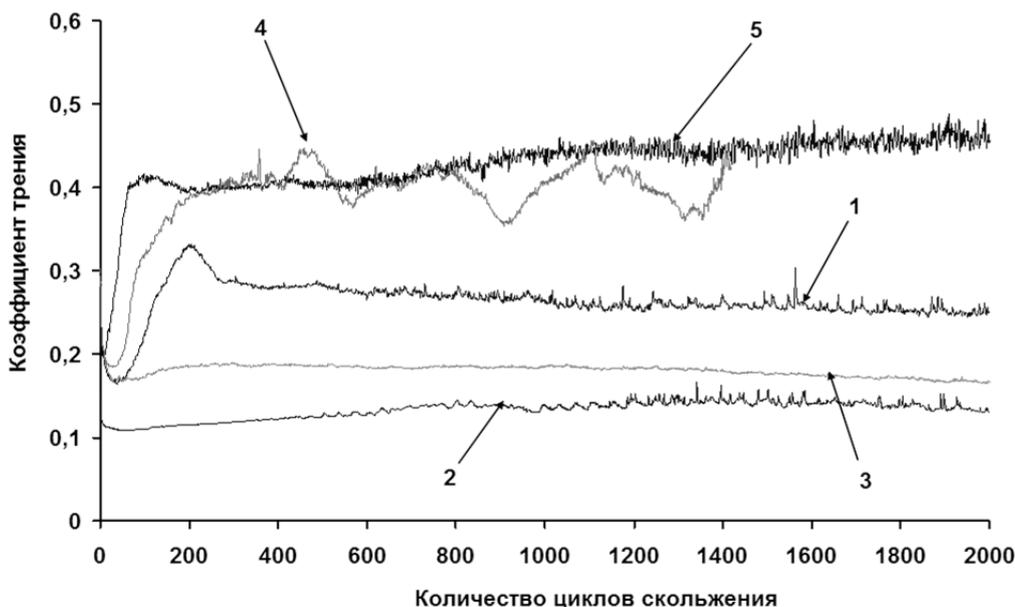
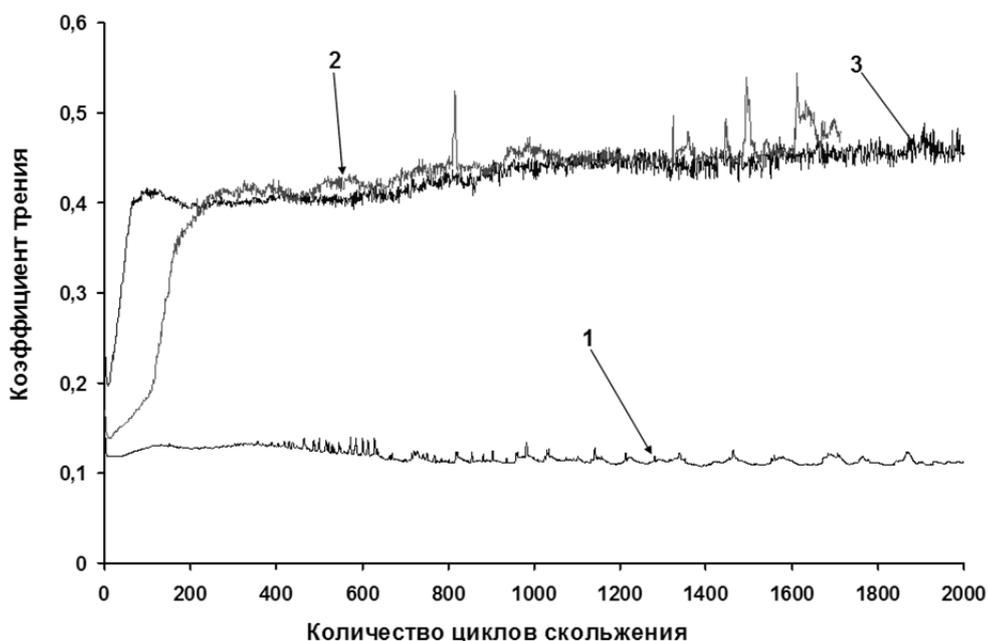


Рисунок 1. — Влияние параметров процесса ТГХО на коэффициент сухого трения сплава ВК6; режим ТГХО: состав водной дисперсионной среды для ГХО на основе $TiO_2 + MoO_3$, варьирование времени ГХО ($T = 100\text{ }^\circ C$) при ТО ($T = 1\ 000\text{ }^\circ C, \tau = 10\text{ мин}$)

Примечание. Режим ГХО: 1 — 10 мин, 2 — 15 мин, 3 — 30 мин, 4 — 60 мин, 5 — исходный твердый сплав ВК6.



1 — твердый сплав ВК6 после ТГХО в оптимальном режиме и составе на базе $TiO_2 + MoO_3$; 2 — твердый сплав ВК6 с Ti-Mo-V карбидным покрытием, полученным при ХТО; 3 — исходный твердый сплав ВК6 (без обработки)

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

Обработка твердого сплава ВК6 по оптимальному режиму (ГХО при 100 °С, 19 мин в водной среде, содержащей дисперсные порошки: 95 % (41 % TiO_2 + 59 % MoO_3) + 5 % ПАВ, затем ТО при 1 035 °С, 15 мин) позволила по сравнению с исходным состоянием существенно (в 3,8...4,2 раза) снизить коэффициент трения твердого сплава при скольжении без смазки: с 0,40...0,44 до 0,106 (см. рисунок 2). Выявлены новые особенности процесса ТГХО: полученные покрытия имеют преимущества перед известными твердосмазочными покрытиями [7], поскольку не требуют приработки и сохраняют минимальные значения коэффициента трения в течение всего времени эксплуатации; наноструктурированные покрытия термически стабильны и даже после нагрева до 1 035 °С имеют низкий коэффициент трения.

Структура. Структурный анализ свидетельствует о том, что покрытия, полученные на твердом сплаве после оптимальной ТГХО, имеют столбчатую структуру (рисунок 3, а) и состоят из неоднородных нанокристаллитов (см. рисунок 3, б, в) на основе комплексных оксидов [2].

Напряженное состояние. Результаты рентгеноструктурного анализа (таблица 1) показали, что после оптимальной ТГХО на поверхности твердых сплавов Т15К6, ВК6 формируется зона сжимающих макронапряжений.

Величина макронапряжений сжатия возрастает в 1,9...2,9 раза (до 210...235 МПа) по сравнению с необработанными сплавами и сравнима с уровнем напряжений, создаваемых методами пластической деформации [11]. Если при холодной пластической деформации сплавов создается плотность дислокаций, равная 10^{10} ... 10^{12} на $см^{-2}$ [12], то при ТГХО число дислокаций существенно не меняется по сравнению с исходным состоянием.

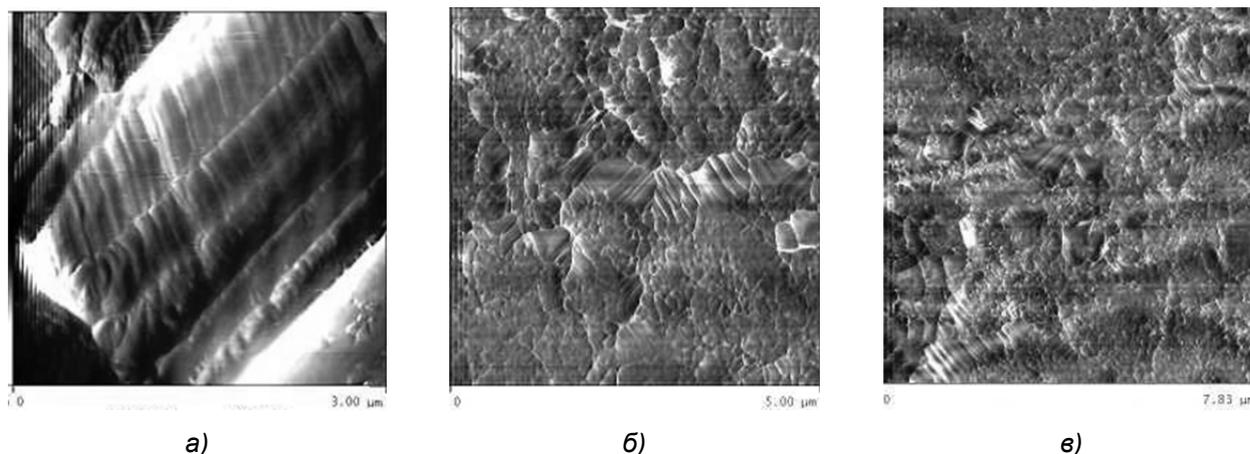


Рисунок 3. — Структура излома покрытия (а) и морфология поверхности (б, в) твердого сплава ВК6, подвергнутого ТГХО в оптимальном режиме и составе водной дисперсионной среды на основе TiO_2 + MoO_3

Т а б л и ц а 1. — Результаты рентгеновской съемки стали и твердого сплава

| Материал | Режим обработки | Фаза (линия) | $2\theta_{\perp}$, град | $2\theta_0$, град | d_{\perp} , нм | d_0 , нм | σ , МПа | Плотность дислокаций, 10^9 $см^{-2}$ |
|----------|-----------------|--------------------|--------------------------|--------------------|------------------|------------|----------------|----------------------------------------|
| Т15К6 | Без обработки | WC (211) [25-1047] | 117,30 | 117,29 | 0,90206 | 0,9020 | -120 | 1,84246 |
| | ТГХО | | 117,26 | 117,29 | 0,90212 | 0,9020 | -235 | 2,47587 |
| ВК6 | Без обработки | WC (211) [25-1047] | 117,30 | 117,29 | 0,90203 | 0,9020 | -71 | 1,96186 |
| | ТГХО | | 117,25 | 117,29 | 0,90209 | 0,9020 | -210 | 1,97629 |

Т а б л и ц а 2. — Результаты испытаний твердосплавных инструментов, подвергнутых ТГХО

| Вид инструмента | Вид твердого сплава | Место испытаний | Повышение стойкости инструмента, K_w |
|--------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|
| Режущие пластины для чистовой токарной обработки | T15K6 | «БЕЛАЗ», «КЗТШ», «АГУ» (Беларусь) | 1,8...3,0 |
| | MP4 | «БМЗ» (Беларусь) | 1,3 |
| | Sandvik CT35, Orion HC6620 | «Вега» (Россия) | 1,6...1,7 |
| | Karloy PC9030 | «Искра» (Россия) | 2,2 |
| Режущие пластины для черновой токарной обработки | T15K6 | «Мотовело» (Беларусь) | 3,0...4,0 |
| | PT40 | «БМЗ» (Беларусь) | 2,6...3,3 |
| | Kennametal KCU10, Walter WSM20 | «НОВОМЕТ-ПЕРМЬ» (Россия) | 1,8...3,6 |
| Резцы гальтельные | T15K6 | «МПЗ» (Беларусь) | 2,0 |
| Торцевые фрезы сборные | MK8 | «БМЗ» (Беларусь) | 1,6...2,0 |
| | T15K6 | «МПЗ» (Беларусь) | 2,1 |
| Волоки для металлокорда | Разные марки твердых сплавов | «БМЗ» (Беларусь) | 1,4...1,8 |

Обобщая сказанное, можно заключить, что при ТГХО создается двойной эффект упрочнения: 1) на поверхности твердого сплава осаждается наноструктурированное твердосмазочное покрытие; 2) в подслое формируется зона с полем высоких макронапряжений сжатия, сравнимых с уровнем напряжений, создаваемых при поверхностной пластической деформации (ППД) сплавов.

Результаты производственных испытаний показали, что ТГХО позволяет увеличить стойкость различных видов твердосплавных инструментов в 1,3...4,0 раза по сравнению с необработанными (таблица 2). Следует отметить, что наивысшие показатели стойкости твердосплавных инструментов достигнуты при черновой токарной и фрезерной обработке специальных сплавов. Технология ТГХО твердых сплавов внедрена в Беларуси на машиностроительных предприятиях «БЕЛАЗ» и «МОТОВЕЛО».

Заключение. Установлен двойной эффект упрочнения твердых сплавов при ТГХО за счет осаждения твердосмазочных наноструктурированных покрытий и формирования в подслое высоких напряжений сжатия, сравнимых с уровнем напряжений, создаваемых методами ППД.

Обработка твердых сплавов по оптимальному режиму ТГХО позволяет снизить коэффициент трения твердосплавной поверхности при отсутствии смазки с 0,40...0,44 до 0,106 (в 3,8...4,2 раза) по сравнению с исходным состоянием.

Обнаружен и практически реализован детерминированный по времени характер упрочнения твердого сплава при проведении процесса ТГХО.

Разработана простая и экономичная технология ТГХО, использование которой позволяет повысить эксплуатационную стойкость различных видов твердосплавных инструментов в 1,3...4,0 раза по сравнению с необработанными.

Список цитированных источников

1. Зенин, Б. С. Современные технологии поверхностного упрочнения и нанесения покрытий / Б. С. Зенин, А. И. Слосман. — Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2012. — 120 с.
2. Шматов, А. А. Научные и технологические основы термохимических и термоциклических методов упрочняющей обработки металлообрабатывающих инструментов : дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.01 и 05.02.07 / А. А. Шматов. — Минск, 2020. — 344 л.

3. *Мартин, Дж.* Стабильность микроструктуры металлических систем / Дж. Мартин, Р. Доэрти ; пер. с англ. — М. : Атомиздат, 1978. — 280 с.
4. *Новикова, Е. А.* Коллоидная химия: поверхностные явления / Е. А. Новикова, Г. А. Фролов. — М. : МИСИС, 2016. — 129 с.
5. *Шубенкова, Е. Г.* Физическая и коллоидная химия / Е. Г. Шубенкова. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2016. — 67 с.
6. *Дорофеев, Б. М.* Звуковые явления при кипении : автореф. ... дис. д-ра физ.-мат. наук : 01.04.14 / Б. М. Дорофеев. — Нальчик, 1994. — 53 с.
7. *Григорьев, А. Я.* Твердые смазки / А. Я. Григорьев, Н. К. Мышкин // Химия и жизнь. — 2014. — № 1. — С. 34—39.
8. *Полюшкин, Н. Г.* Основы теории трения, износа и смазки / Н. Г. Полюшкин. — Красноярск : Изд-во Краснояр. гос. аграр. ун-та, 2013. — 192 с.
9. *Адашкин, А. М.* Материаловедение и технология металлических, неметаллических и композиционных материалов / А. М. Адашкин, А. Н. Красновский. — М. : Форум, 2018. — 592 с.
10. *Анисович, А. Г.* Рентгеноструктурный анализ в практических вопросах материаловедения / А. Г. Анисович. — Минск : Беларус. наука, 2017. — 207 с.
11. *Климова, Л. Г.* Формирование технологических остаточных напряжений при поверхностном пластическом деформировании / Л. Г. Климова // Вестн. ИрГТУ. — 2011. — № 4. — С. 33—37.
12. *Мацевитый, В. М.* О залечивании дефектов в металлах при пластической деформации / В. М. Мацевитый, К. В. Вакуленко, И. Б. Казак // Проблемы машиностроения. — 2012. — Т. 15, № 1. — С. 66—76.

Поступила в редакцию 28.02.2022.