

УДК 537.226:621.315.3:621.9.02

В.П. НЕСТЕРЕНКО, К.П. АРЕФЬЕВ, Ю.И. ТЮРИН, Д. В. ЛЫЧАГИН

**СВЯЗИ МЕЖДУ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬЮ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ
И НАСЫЩАЕМОСТЬЮ ИХ ВОДОРОДОМ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ**

Представлены результаты исследования влияния водорода, поглощаемого при изготовлении твердого сплава группы применяемости К, на его износостойкость при резании материалов, вызывающих интенсивный адгезионный износ. Установлена связь между износостойкостью режущих инструментов и концентрацией аккумулированного структурой твердого сплава водорода. Количество поглощенного водорода зависит от типа энергетических уровней – активных центров, создаваемых примесями в запрещенной зоне тонких оксидных пленок, сформированных на поверхности компонентов твердого сплава.

Ключевые слова: аккумулярование водорода, твердые сплавы, оксидные пленки, примесные донорные и акцепторные энергетические уровни, запрещенная зона, активные центры, адгезия, межмолекулярное взаимодействие, износостойкость.

Резание сталей и сплавов, вызывающих интенсивный адгезионный износ, производится твердосплавными режущими инструментами группы применяемости К (ВК8 и др.) [1]. Структура данных режущих инструментов при высоких температурах, возникающих в зонах резания, подвергается заметному окислению. Вследствие этого на контактных поверхностях режущих инструментов в процессе резания образуются тонкие оксидные пленки, которые экранируют межмолекулярное взаимодействие с обрабатываемым материалом и тем самым снижают интенсивность износа. В процессе спекания (производится в защитной водородосодержащей атмосфере) структура твердых сплавов подвергается наводороживанию. На интенсивность процесса насыщения водородом твердосплавных режущих инструментов группы применяемости К большое влияние могут оказывать примеси. Причем одни примеси могут способствовать проникновению водорода в структуру твердых сплавов, другие – препятствовать. Аккумулируемый твердым сплавом водород снижает или исключает в процессе резания окисление и создание на контактных поверхностях защитных оксидных пленок. Вследствие этого износостойкость режущих инструментов снижается.

Определение элементного состава примесей в твердосплавных образцах-пластинах осуществляли с помощью электронно-зондового микроанализатора JEOLJXA-8100.

Исследование износостойкости твердосплавных режущих пластин группы применяемости К проводили на токарно-винторезном станке мод. 163. В качестве обрабатываемого материала использовалась сталь 10X17H13M2T, вызывающая интенсивный адгезионный износ. Режущим инструментом служили твердосплавные пластины промышленной марки ВК8, относящиеся к группе применяемости К. Скорость резания при испытаниях составляла 75 м/мин и, примерно, являлась оптимальной, подача (скорость продольного движения резца) – 0,27 мм/об, глубина резания 1,5 мм. Износостойкость оценивалась в минутах (T) времени работы резца до установленного критерия затупления. В качестве критерия потери режущих свойств принимался износ по задней поверхности равный 0,6 мм.

После испытания твердосплавные режущие пластины подвергались ультразвуковой очистке в специальном растворе и разрушались. Из образовавшихся при разрушении частиц подбирались навески общей массой не более 0,3 г, укладывались в специальный графитовый контейнер, а он, в свою очередь, помещался в рабочую зону специального прибора для определения концентрации водорода.

Определение водорода в структуре твердосплавных режущих пластин осуществляли с помощью анализатора водорода модели RHEN602 фирмы «LECO». Процесс определения водорода в образце производили при его плавлении в автономной электрической печи в среде газа-носителя (аргона). Концентрация водорода – отношение массы выделившегося при расплавлении образца водорода к массе образца (навески) оценивалась по изменению теплопроводности газа-носителя.

Данные по теплопроводности в отдельности газа-носителя и газа-носителя с выделившимся при плавлении образца водородом передаются на цифровой преобразователь, а затем компьютерный процессор и, наконец, на дисплей компьютера.

Концентрация водорода, запасаемого структурой твердого сплава, определяется системой анализатора в соответствии с формулой

$$\omega = \frac{\text{масса водорода, выделившегося при плавлении образца-навески}}{\text{масса твердосплавного образца-навески}} \cdot 10^4 \text{ (ppm)}.$$

Тип примесных энергетических уровней в запрещенных зонах оксида вольфрама и оксида кобальта определяли методами электропроводности [2].

Порошки карбида вольфрама и кобальта, составляющие компоненты твердых сплавов группы применяемости К, в процессе их приготовления покрываются тонкой оксидной пленкой, которая при спекании формовок в водородосодержащей среде препятствует проникновению водорода в глубинные слои структуры. Вместе с тем частицы карбида вольфрама и кобальта имеют в своем составе примеси, создающие в энергетическом спектре поверхностных оксидных пленок донорные или акцепторные уровни – активные центры, способные при высоких температурах инициировать или подавлять адсорбцию, осуществлять атомизацию молекул водорода и их диффузию во внутреннюю структуру частиц.

Процесс приготовления – активирования карбидных и металлических порошков производится в шаровых мельницах. Окисление поверхности порошковых частиц тесным образом связано с режимами карбидизации и размола [3]. Состав оксидной пленки, ее толщина и свойства зависят от многих факторов. Основными из них являются скорость вращения барабана, размер шаров, распределение шаров по размерам, отношение объема шаров к рабочему объему камеры, объем загрузочного материала, материал рабочей камеры и шаров, характер размола (сухой или мокрый), характер движения шаров (скольжение или перекатывание) и т. д. Так, изменяя характер перемещения шаров в барабане, можно инициировать определенное температурное воздействие на контактные поверхности частиц и получать соответственно на отдельных карбидных или металлических частицах тонкие оксидные пленки с теми или иными свойствами. В свою очередь, электрофизические параметры сформировавшихся оксидных поверхностных порошковых структур оказывают значительное влияние при спекании на процессы адсорбции молекул водорода, их диссоциацию на атомы, на скорость диффузии атомов водорода в глубинные слои структуры твердых сплавов. Можно предполагать, что с увеличением поверхностной и объемной плотности поверхностных оксидных пленок, степени стехиометрии, диэлектрической проницаемости, ширины запрещенной зоны, электрической прочности степень насыщаемости карбидных и металлических порошков водородом, в процессе последующего спекания, снижается.

При взаимодействии с оксидом вольфрама и оксидом кобальта водород склонен отдавать электрон.

С помощью микроанализатора получено, что основными примесями в карбидных зернах вольфрама являются натрий, магний, алюминий, кальций, железо, никель, азот, фосфор, мышьяк, сурьма, кислород, сера.

Основные примеси в кобальтовой компоненте: магний, алюминий, марганец, железо, никель, цинк, кислород, кремний, фосфор, сера, мышьяк, сурьма.

Было установлено, что между процентным содержанием определенных примесей в компонентах твердых сплавов, насыщенностью их водородом и износостойкостью твердосплавных режущих инструментов группы применяемости К на примере сплава ВК8 была установлена довольно тесная корреляционная связь.

На рис. 1 представлена зависимость износостойкости режущих пластин марки ВК8 от аккумулярованного их структурой водорода. Из данной зависимости следует, что с увеличением водорода в составе твердых сплавов износостойкость режущих инструментов при обработке ими аустенитной хромоникелевой стали 10X17H13M2T, вызывающей интенсивный адгезионный износ, снижается. Это указывает на то, что в данном случае вероятность формирования оксидных структур на контактных поверхностях режущих инструментов, экранирующих межмолекулярное взаимодействие и выполняющих роль твердой смазки, является низкой. Причиной возможной аккумуляции структурой твердых сплавов водорода может быть наличие у них примесей, создающих в

запрещенной зоне тонкой поверхностной оксидной пленки донорные или акцепторные уровни – активные центры адсорбции. С ростом концентрации таких примесей поглощение водорода структурой будет возрастать, а износостойкость твердосплавных режущих инструментов будет снижаться. Как было установлено, снижение износостойкости режущих инструментов происходит при наличии и увеличении концентрации в карбидных зернах натрия и кальция, а в кобальтовой прослойке магния и цинка.

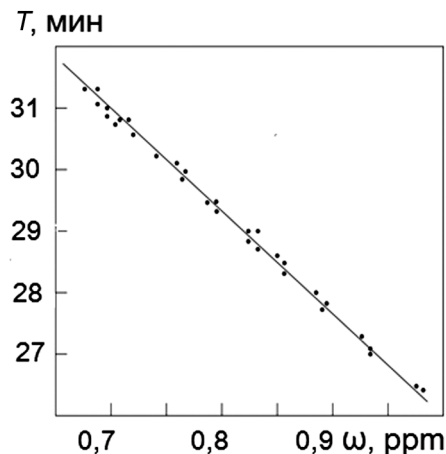


Рис. 1. Зависимость износостойкости режущих пластин марки ВК8 от аккумулярованного их структурой водорода

Специальными исследованиями показано, что натрий и кальций создают в энергетическом спектре оксида вольфрама – полупроводника *n*-типа – примесные донорные уровни – активные центры, которые способствуют насыщению структуры твердых сплавов водородом. Водород препятствует образованию на контактных поверхностях оксидных пленок, что и приводит к снижению износостойкости. Кроме указанных примесных элементов в создании донорных уровней могут участвовать также такие типичные для вольфрама примеси, как магний, алюминий, железо и никель.

Установлено, что магний и цинк создают в запрещенной зоне оксида кобальта – полупроводника *p*-типа – примесные акцепторные уровни – активные центры, способствующие насыщению структуры твердых сплавов водородом. В данном случае поглощаемый водород также препятствует образованию на контактных поверхностях оксидных пленок. В создании акцепторных уровней в оксиде кобальта могут принимать участие такие примеси, как алюминий, марганец, железо, никель.

Рост износостойкости режущих инструментов происходит при наличии и увеличении концентрации в карбидных зернах кислорода и фосфора, а у кобальтовой прослойки – кислорода и сурьмы.

Кислород и фосфор создают в энергетическом спектре оксида вольфрама примесные акцепторные уровни – активные центры, препятствующие насыщению структуры твердых сплавов водородом. Вследствие этого кислород, содержащийся во внутренней структуре, и кислород окружающей газовой среды активно участвуют в создании тонких оксидных пленок на контактных поверхностях режущего инструмента, что приводит к повышению его износостойкости. В создании акцепторных уровней оксида вольфрама могут принимать также участие азот, мышьяк, сурьма, сера.

Кислород и сурьма создают в энергетическом спектре оксида кобальта донорные примесные уровни – активные центры, препятствующие насыщению структуры твердых сплавов водородом. При этом кислород внутренней структуры и кислород окружающей газовой среды также активно участвуют в создании тонких оксидных пленок на контактных поверхностях режущего инструмента, а его износостойкость возрастает. В создании акцепторных уровней оксида кобальта могут принимать участие кремний, фосфор, сера, мышьяк.

Наличие у твердых сплавов примесей, способствующих или препятствующих насыщению структуры водородом, предполагает формирование в процессе резания на контактных участках

поверхностного ландшафта, состоящего, преимущественно, из оксида вольфрама или из оксида кобальта, или одновременно из оксида вольфрама и оксида кобальта.

При обработке материалов, вызывающих интенсивный адгезионный износ с одновременным действием на контактных поверхностях высоких нормальных напряжений, более интенсивно должна окисляться карбидная составляющая и менее – кобальтовая [4]. Примером такой ситуации может быть обработка резанием титановых сплавов. В этом случае является важным использование для изготовления твердых сплавов карбидных порошков, изготовленных из вольфрама, очищенного от примесей, способствующих проникновению водорода во внутреннюю структуру. Кобальт, используемый в качестве связки в режущем инструменте, при этом может содержать любое из допустимого количество примесей, в том числе и способствующих проникновению водорода в структуру.

При обработке материалов, вызывающих интенсивный адгезионный износ с одновременным воздействием на контактные поверхности высоких касательных напряжений, более интенсивно должна окисляться кобальтовая составляющая и менее карбидная. Примером такой ситуации может быть обработка резанием хромоникелевых сталей и сплавов. В этом случае также является важным использование для изготовления твердых сплавов кобальтовой компоненты, очищенной от примесей, способствующих проникновению водорода во внутреннюю структуру. Карбид вольфрама при этом может быть получен из вольфрама, содержащего любое из допустимого количества примесей, в том числе и способствующих проникновению водорода в структуру.

При обработке твердосплавными режущими инструментами группы применяемости К других материалов, вызывающих интенсивный адгезионный износ, например сталей ферритного, ферритноаустенитного или ферритномартенситного классов, оптимальный оксидный ландшафт контактных граней может состоять из иного соотношения частично окисляемых, окисляемых, интенсивно окисляемых и т. д. участков поверхности, состоящей из оксидов вольфрама и кобальта. Этот результат следует из того, что интенсивность окисляемости контактных поверхностей должна быть соизмерима с интенсивностью адгезионных явлений. При умеренном адгезионном «схватывании» в зонах контакта между инструментальным и обрабатываемым материалом и при интенсивном окислении рабочих граней будет наблюдаться повышенный износ режущего инструмента за счет излишнего окислительного разрушения. При интенсивном адгезионном «схватывании» в зонах контакта между инструментальным и обрабатываемым материалом и при недостаточном окислении рабочих граней будет наблюдаться также повышенный износ режущего инструмента вследствие недостаточного экранирования межмолекулярного взаимодействия из-за отсутствия достаточно развитых тонких поверхностных оксидных пленок.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. С увеличением в составе твердых сплавов группы применяемости К концентрации водорода их износостойкость при резании материалов, вызывающих интенсивный адгезионный износ, снижается.
2. Примеси, создающие в запрещенной зоне оксида вольфрама акцепторные уровни, и примеси, создающие в оксиде кобальта донорные уровни, препятствуют насыщению структуры твердого сплава водородом и обеспечивают повышение износостойкости режущих инструментов из твердых сплавов группы применяемости К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 3882 – 74 (с дополнениями).
2. Крштанвич А.К. Электронные измерения и измерение параметров полупроводниковых приборов. – М.: Высшая школа, 1969. – 359 с.
3. Третьяков В.И. Металлокерамические твердые сплавы. – М.: Металлургия, 1962. – 592 с.
4. Лолодзе Т.Н. Прочность и износостойкость режущих инструментов. – М.: Машиностроение, 1982. – 320 с.

Национальный исследовательский
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
E-mail: nest2004@bk.ru

Поступила в редакцию 20.03.13.

Нестеренко Владимир Петрович, к.т.н., ст. науч. сотр. каф. высшей математики;
Арефьев Константин Петрович, д.ф.-м.н., профессор каф. высшей математики;
Тюрин Юрий Иванович, д.ф.-м.н., профессор каф. общей физики;
Лычагин Дмитрий Васильевич, д.ф.-м.н., профессор каф. технологии машиностроения.