

Температурное окисление вольфрамкобальтовых твёрдых сплавов

А. Д. Верхотуров, П. С. Гордиенко, Л. А. Коневцов,
Е. С. Панин, Н. М. Потапова

Исследовано температурное окисление (до 1000 °С) WC, W, Co, TiC и WC – Co твёрдых сплавов. Показано, что наибольшей жаростойкостью обладают TiC, Co, W, тогда как сплавы с углеродом WC, WC – Co окисляются на порядок интенсивнее. Введение в состав WC – Co карбида Ti значительно повышает их жаростойкость, особенно при TiC > 10%. Исследован химический, фазовый состав образующихся при нагреве наростов. Показано, что электроискровое легирование поверхностей сплавов WC – Co керамикой, Al, Ti, Cr значительно (в 3 – 14 раз) повышает их жаростойкость.

Введение

Вольфрамкобальтовые твёрдые сплавы (ВТС) широко используются в качестве материала режущих инструментов и штамповой оснастки в машиностроении, горном деле и других отраслях народного хозяйства [1 – 3]. Следует отметить, что, несмотря на возрастающее использование безвольфрамовых твёрдых сплавов, сверхтвёрдых материалов, алмазного инструмента, использование дефицитных вольфрамсодержащих материалов не только не уменьшается, но даже увеличивается [4]. В связи с этим проблема повышения работоспособности ВТС является актуальной.

Для оценки работоспособности инструментальных материалов используют ряд критериев, включающих твёрдость (H_{μ}), модуль упругости (E), температуру плавления ($T_{пл}$), теплопроводность (λ) [4 – 7]. Следует учесть, что режущий инструмент в процессе обработки испытывает большие тепловые нагрузки, и его высокотемпературное окисление оказывает значительное влияние на износ ВТС. В [1, 8] показано изменение геометрии некоторых ВТС при исследованиях до 900 °С. На работоспособность ВТС, как показано ранее [9], большое влияние оказывает стойкость к температурному окислению режущей кромки. Систематических исследований жаростойкости ВТС, и особенно по изменению их макро-

микроструктуры при нагреве до 400 – 1000 °С, то есть температур, наблюдаемых при резании, в литературе не имеется.

Цель данной работы — исследование жаростойкости различных ВТС, изменения их макро-микроструктуры, химического и фазового состава приповерхностных слоёв, а также повышения их жаростойкости за счёт поверхностного электроискрового легирования (ЭИЛ) как менее трудоёмкого метода в сравнении с химическим или физическим осаждением покрытий.

Методика и материалы

Для исследования в качестве модельных образцов использовали чистый вольфрам, кобальт, карбиды WC и TiC. В качестве образцов из ВТС использовали материалы групп ВК (ВК3, ВК6, ВК8, ВК8ИМ), ТК (Т5К10, Т15К6, Т30К4) и ТТ (ТТ10К8) размерами ~ 4 × 6 × 8 мм. Сплав ВК8ИМ получен в Институте материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН по разработанной технологии совместно с АО “ДВ-Технология” [10]. Исследовались также образцы с ЭИЛ-покрытиями из износостойкой композиционной керамикой “ЦЛАБ” на основе ZrB₂ системы ZrB₂ – ZrSi₂ – LaB₆ со связкой Ni – Cr – Al (30 мол. %) для повышения жаростойкости ВТС. Электроды в виде штабиков размером

4 × 6 × 35 мм из материала “ЦЛАБ-2” были получены в Институте проблем материаловедения НАН Украины методом горячего прессования под давлением при температуре ~1900 °С.

Исследования температурного окисления выполняли на дериватографах Q-1000 и STA 449C Jupiter. Испытания проводили на воздухе при нагреве со скоростью 20 °С в минуту от 20 до 1000 °С с последующим охлаждением в печи до температуры ~500 °С и далее на воздухе до комнатной температуры. В некоторых случаях термоанализ выполнялся в атмосфере Ar. Эталонную навеску Al₂O₃ и образец помещали в высокотемпературные кварцевые тигли, при этом образец помещали на материал навески Al₂O₃ (в отдельных случаях использовался платиновый тигль). По термической кривой рассчитывали увеличение массы при окислении образца. Измерения удельного прироста массы q к суммарной площади образца до окисления S_0 выполняли через каждые 100 °С с пересчётом по формуле:

$$q = \frac{\Delta m}{S_0}, \frac{\text{г}}{\text{м}^2},$$

где Δm — изменение массы образца при окислении; S_0 — площадь образца до окисления.

Удельный прирост массы принимали в качестве меры окисления, показателя жаростойкости, определяли его с момента, когда окисление образца начало преобладать над потерями дегидратации Al₂O₃ в тиглях, что составляло в области температур 500–1000 °С около 0,4 %. На основании полученной температурной зависимости строили графики удельного прироста массы от температуры на кривых дифференциального термического анализа.

Для металлографического, рентгенофазового, электронно-зондового анализа, измерения микротвёрдости изменённого поверхностного слоя (ИПС) применяли оборудование: МИМ-10; EVO-50 XVP; D8 ADVANCE; WDS/EDS JXA-8100; PMT-3M; DUH-W201 Shimadzu. Для ЭИЛ использовали установки “ЭЛФА-541”, “Элитрон-22А”.

Результаты и обсуждения

На рис. 1 приведены данные по изменению удельного прироста массы образцов из модельных материалов: W, Co, WC, TiC, а также образцов металлокерамических материалов BTC при нагреве со скоростью 20 °С в мин от 25 до 1000 °С в дериватографе Q-1000.

Установлено, что до температуры 650 °С наблюдается незначительное окисление исследуемых материалов (q , г/м²), при этом наибольший удельный

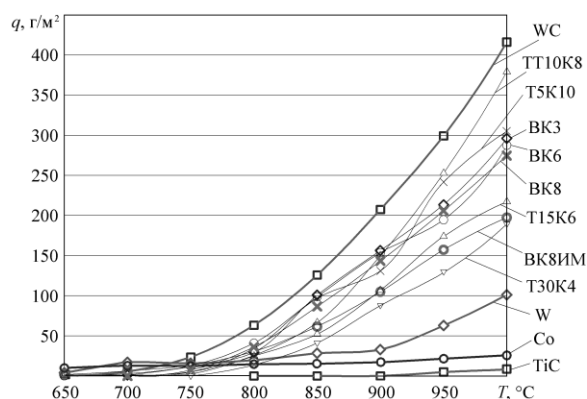
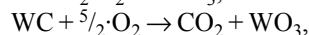
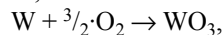


Рис. 1. Удельный прирост массы образцов при нагревании.

прирост массы составляет: для кобальта — 12,9 г/м², вольфрама — 6,3 г/м², в то время как для карбида вольфрама — 0,7 г/м². С повышением температуры до 750 °С для большинства образцов наблюдается заметный удельный прирост с наибольшим значением у WC и наименьшим у TiC. При температуре 1000 °С удельный прирост массы WC более, чем в 4 раза превышает прирост массы вольфрама, а для TiC эта величина на порядок ниже, чем у вольфрама. Это можно объяснить различным значением констант равновесия при окислении W и WC, которые равны, соответственно:



откуда

$$K_W = [O_2]^{3/2}; \quad (1)$$

$$K_{WC} = [O_2]^{5/2} / [CO_2]. \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует, что скорость окисления для вольфрама пропорциональна концентрации кислорода в степени 3/2, а WC — 5/2, это, по-видимому, и является доминирующим фактором по сравнению с влиянием концентрации [CO₂], что и получаем в результате реакции окисления WC. С учётом значений величин энтальпий образования TiC и WC, которые при 2000 К равны соответственно 45,657 ккал/(г·атом) и 3,968 ккал/(г·атом) [11, 12], можно предположить, что скорости окисления этих веществ будут различны, что и подтверждается экспериментально (рис. 1). Из полученных данных следует, что жаростойкость BTC возрастает с увеличением содержания в них карбида титана, причём увеличение жаростойкости наиболее заметно при содержании Ti > 10 %. Сравнительно высокая жаростойкость сплава BK8ИМ объясняется высокой дисперсностью его составляющих (WC, Co) [10].

Образцы BTC и WC, имеющие сравнительно низкую жаростойкость, значительно изменяют форму и размеры при их нагреве (рис. 2а, б, г; табл.),

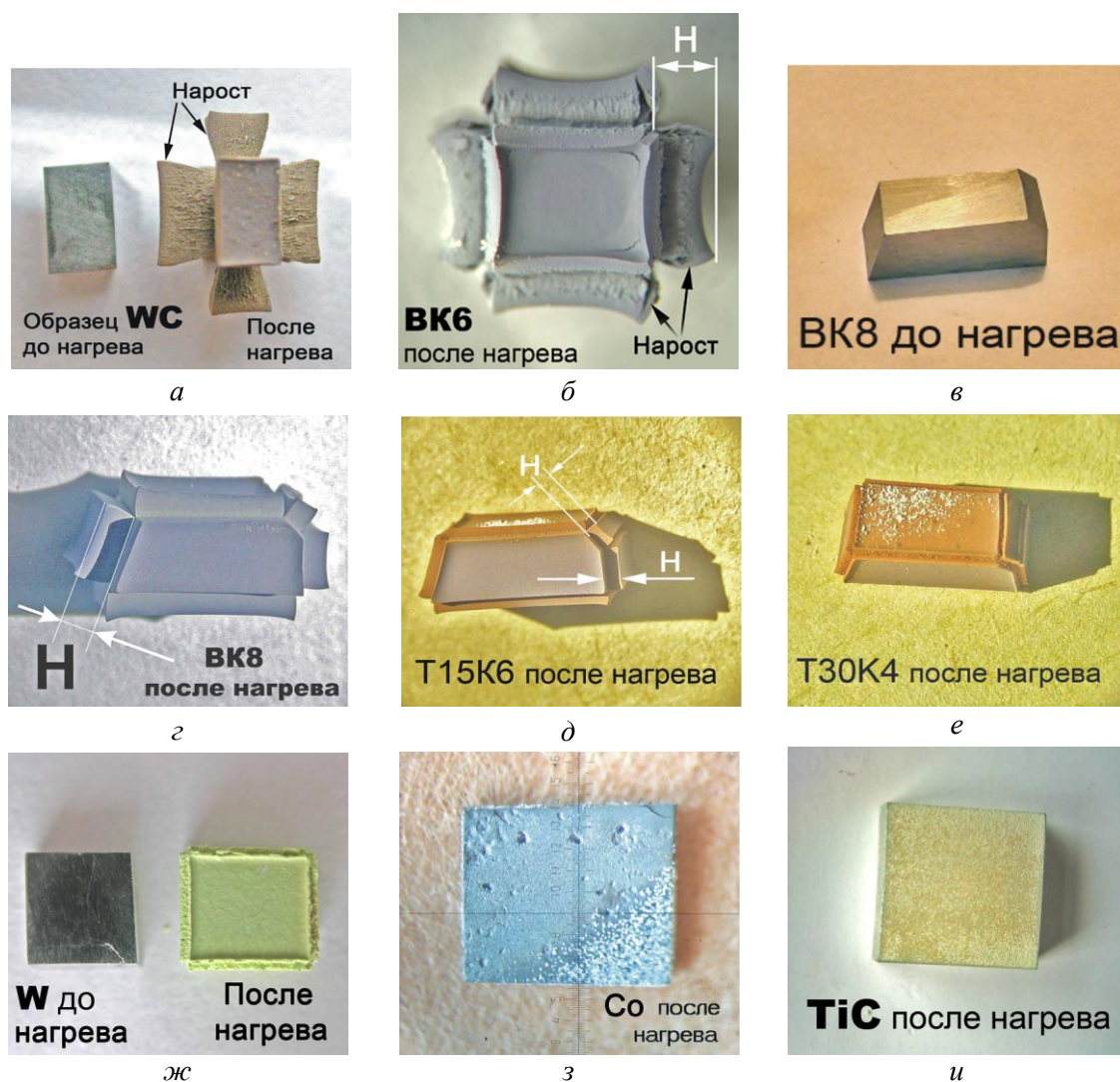


Рис. 2. Макроструктура образцов до и после окисления; $\times 14$.

в то время как для жаростойких образцов группы ТК (Т30К4, Т15К6) формы и размеры изменяются

Таблица

Средняя высота $H_{\text{ср}}$ "нароста" и показатель жаростойкости q		
Исследуемый материал	$H_{\text{ср}}$, мм	q , $0,5 \cdot 10^{-2}$ г/м ²
TiC	0,01	0,05
Co	0,02	0,11
W	0,28	0,52
T30K4	0,35	0,94
BK8-ИМ	0,85	0,98
T15K6	0,82	1,10
BK8	1,57	1,41
BK6	1,68	1,46
BK3	1,78	1,48
T5K10	1,35	1,51
TT10K8	0,88	1,78
WC	1,56	2,10

меньше (рис. 2д, е), а для модельных материалов W, Co, TiC — ещё меньше (рис. 2ж, з, и).

Повышение жаростойкости исследуемых образцов можно представить в виде ряда (I):

WC $\rightarrow$ TT10K8 $\rightarrow$ T5K10 $\rightarrow$ BK3 $\rightarrow$ BK6 $\rightarrow$ $\rightarrow$ BK8 $\rightarrow$ T15K6 $\rightarrow$ BK8ИМ $\rightarrow$ T30K4 $\rightarrow$ $\rightarrow$ W $\rightarrow$ Co $\rightarrow$ TiC. (I)

При окислении образуется "нарост" H (рис. 2 а, б, г, д) и размеры образца после нагрева увеличиваются в некоторых случаях в 1,4–2 раза (для WC), по сравнению с исходными до окисления (рис. 2а, б). При этом формирование массы "нароста" идёт в направлении, перпендикулярном к внешней поверхности образца, а внешняя поверхность "нароста" имеет слегка вогнутую форму.

Средние значения высоты "нароста" по всему образцу ($H_{\text{ср}}$, мм) и удельного прироста массы к

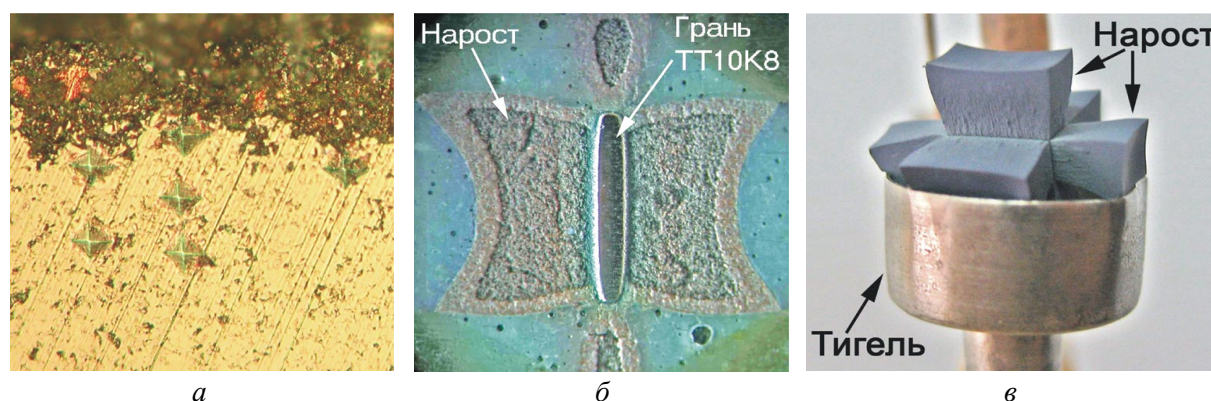


Рис. 3. Поперечный срез по границе “нарост”-VK8 (а); срез по грани TT10K8 в эпоксидной смоле (б); “нарост” на WC в Pt тигле после нагрева (в). а – $\times 300$, б – $\times 28$, в – $\times 14$.

суммарной площади активной поверхности образца (q , г/м²), полученные в результате окисления на воздухе при нагреве со скоростью 20 °С/мин от 25 до 1000 °С для модельных материалов W, WC, Co, TiC и образцов ВТС, отображаются рядом (2) и приведены в таблице.

ВК3 → ВК6 → ВК8 → WC → Т5К10 →
→ ТТ10К8 → ВК8ИМ → Т15К6 →
→ Т30К4 → W → Co → TiC. (II)

Из таблицы и (I), (II) видно, что значения средней высоты “нароста” H_{cp} имеют тенденцию к снижению с увеличением жаростойкости образцов, но не совпадают в полной мере с рядом (I) показателя жаростойкости q . Это можно объяснить различной плотностью формируемой структуры “нароста” в результате температурного окисления.

После преобразований можно получить:

$$q = \frac{\Delta m}{S_0} = \rho_{cp} \Delta H_{cp},$$

где ρ_{cp} — средняя плотность “нароста”, ΔH_{cp} — изменение средней высоты нароста при температурном окислении, то есть показатель q температурного окисления образцов ВТС может быть связан с получаемой средней высотой “нароста” и его средней плотностью.

Металлографические исследования показали, что в поперечном сечении нароста ВТС меняется цвет от коричневатого до серо-голубого до серо-зеленоватого от наружной поверхности к основе (рис. 3). Нижние слои “нароста” более рыхлые, имеют большую пористость, хрупкость и содержат больше трещин, чем наружные, которые отличаются несколько большей плотностью. Микротвёрдость нароста для ВТС ВК6, ВК8, Т15К6, ТТ10К8 составляет в нижних слоях 0,2–0,4 ГПа и в верхних слоях 0,58–0,87 ГПа (рис. 3а). При этом микротвёрдость ВТС под

наростом для ВК8 после нагрева повысилась на 0,4 ГПа (при твёрдости основы 16,1 ГПа), а у ВК6, Т15К6, ТТ10К8 снизилась на 1,5–2 ГПа (при твёрдости основы 16,8–17,9 ГПа). В процессе образования “нароста” при нагреве WC возникают усилия, достаточные для деформаций стенок платинового тигля, с которыми он контактирует (рис. 3в).

Низкая жаростойкость ВТС проявляется в большой величине прироста массы исходных образцов. В диапазоне рабочих температур резания 650–1000 °С в воздушной среде образцы ВТС интенсивно окисляются с образованием оксидов WO₃ и CoWO₄. В процессе резания они легко уносятся из зоны трения вместе со стружкой. Образование “нароста”, оказывающего отрицательное влияние на работоспособность режущего инструмента из вольфрамсодержащей металллокерамики, может быть значительно снижено за счёт использования при резании в инертной среде. Так, при нагреве WC в среде Ag до 1000 °С масса “нароста”, образование которого вероятно обусловлено допустимой объёмной долей примесей O₂ в Ag, составила не более 0,4 % массы образца (рис. 4).

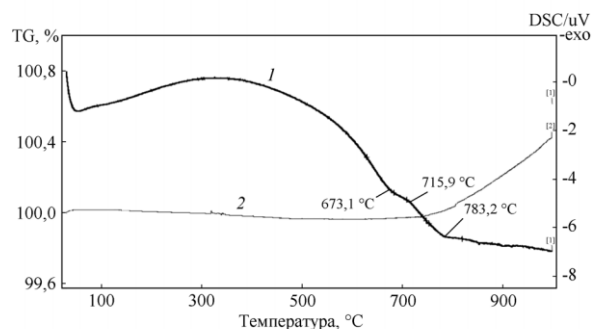


Рис. 4. Температурные изменения образца WC при нагреве до 1000 °С в Ag.

При этом в диапазоне температур 30 – 350 °С происходили экзотермические реакции (рис. 4, кривая 1), вероятно связанные с испарением воды в порах WC. При нагреве выше 350 – 400 °С реакции носили эндотермический характер, наблюдалось их замедление при 673 – 715 °С и после 783 °С, вероятно связанное с фазовыми превращениями W и WO₃. До температуры 700 – 750 °С изменения массы образца WC не наблюдалось (кривая 2), незначительный прирост массы замечен после достижения температуры 750 °С и выше при крайне слабом проявлении эндотермических реакций.

Изменение химического состава “нароста” ВТС по его глубине показано на рис. 5а. Содержание W, O до определённой глубины периодически изменяется (до границы “нароста” и основы из ВК8). Затем содержание W резко увеличивается, а O — уменьшается (точки 15, 16). Содержание Co по глубине меняется незначительно, во многих случаях заметна его корреляция с O как и у W. Элементный анализ порошка, полученного из “нароста” образца ВК8, показывает изменение в его составе W и O (на длине 220 мкм) практически с совпадением периодичности

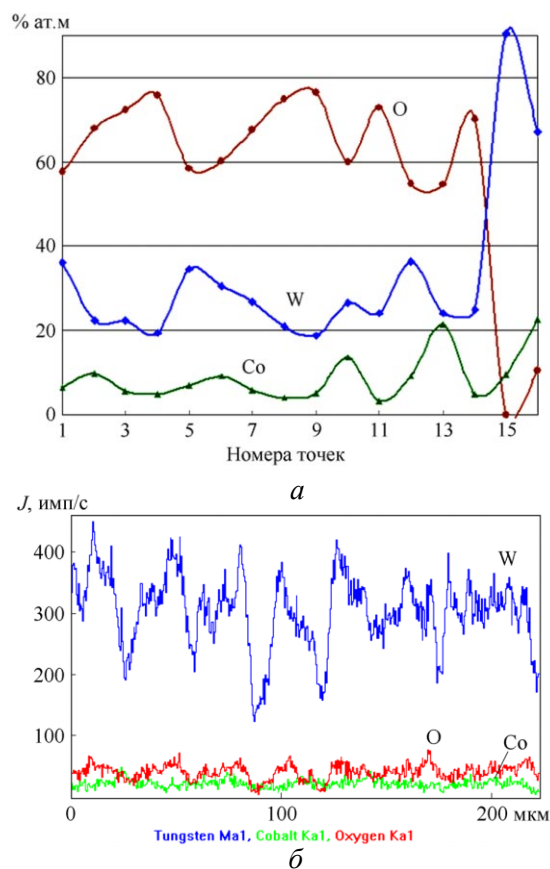


Рис. 5. Изменение содержания W, O, Co в “наросте” образца ВК8: ат.м % анализ по высоте $H = 1,6$ мм (а); элементный анализ порошка “нароста”.

пиков (рис.5б), что также свидетельствует о наличии соединения оксида вольфрама (WO₃). Наблюдается практически равномерное распределение Co.

Как показали данные РФА, “нарост” имеет различный фазовый состав. При нагревании WC в Ag до 1000 °С он состоит главным образом из WO₃, а также содержит в верхней части тонкий слой кристаллов FeWO₄, что определяет различную микроструктуру его верхних и нижних слоёв (рис. 6). Наличие в слое “нароста” Fe объясняется технологическими примесями (0,5 – 3%), появляющимися при изготовлении порошка W на шаровой мельнице.

Установлено, что в диапазоне рабочих температур резания 650 – 1000 °С в воздушной среде образцы металлокерамических материалов ВТС интенсивно окисляются с образованием летучих оксидов WO₃, кристаллизующихся с доминирующим расположением у основы и CoWO₄ — преимущественно в верхнем слое “нароста”. Данные рентгенофазового и элементного анализа образцов ВТС подтверждают, что “нарост” главным образом формируется из WO₃ и CoWO₄.

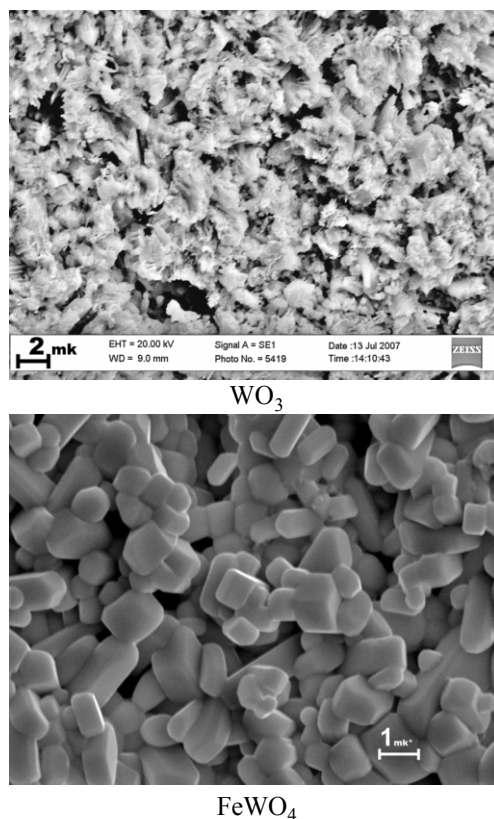


Рис. 6. Микроструктура “нароста” образца WC в нижней части слоя (WO₃) и в верхней (FeWO₄) при нагреве в Ag до 1000 °С.

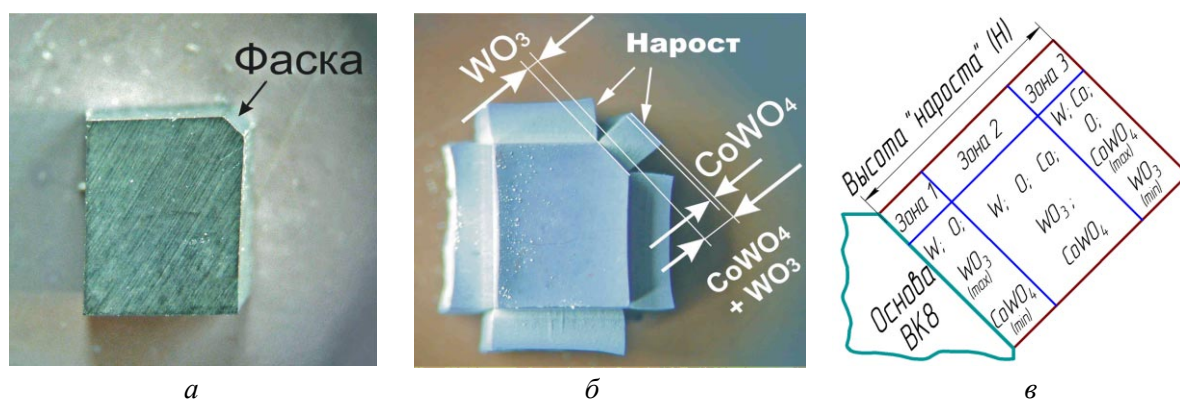
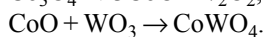
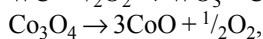
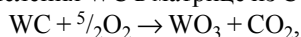


Рис. 7. Формирование слоистой структуры “нароста”: а — ВК8 до нагрева; б — после нагрева; в — схема распределения элементного и фазового состава в “наросте”. а, б — $\times 14$.

Формирование слоистой структуры “нароста” образцов ВТС наблюдается аналогично слоистому “наросту” образца карбида вольфрама с образованием WO_3 по всей его высоте, но преимущественно в нижних слоях (рис. 7).

В средних и верхних слоях обнаруживается преимущественно $CoWO_4$, а также WO_3 (рис. 7в). Состав “нароста” ВТС группы ТК более разнообразный. Он включает в себя WO_3 с моноклинной кристаллической решёткой, с кубической решёткой, а также $CoWO_4$ с моноклинной и TiO_2 с тетрагональной кристаллической решёткой.

Константы образования различных фаз при нагреве ВТС можно проследить, используя формально закон действия масс. При рассмотрении окисления WC в матрице из Co, имеем:



Шпинель $CoWO_4$ мы имеем на поверхности ВТС. Исходя из закона действия масс:

$$[CoWO_4] = \frac{[Co_3O_4]^{1/3} \cdot [WC] \cdot [P_{1O_2} + P_{11O_2}]^{5/2}}{[P_{11O_2}]^{1/6} \cdot [CO_2]}, \quad (3)$$

где $[P_{1O_2}]$ — концентрация окислителя (в данном случае кислорода) в зоне нахождения WC без учёта кислорода, выделяющегося при разрушении кобальтовой шпинели; $[P_{11O_2}]$ — кислород, выделяющийся при разложении шпинели CoO_4 .

Как следует из выражения (3) образование шпинели $CoWO_4$ очень сильно зависит от парциального давления кислорода. Устраняя кобальт как “источник” кислорода при развале кобальтовой шпинели, мы имеем на поверхности WC только WO_3 :

$$[WO_3] \rightarrow \frac{[WC] \cdot [P_{1O_2}]^{5/2}}{[CO_2]}. \quad (4)$$

Если заменить Co, например, на Ti, то деструкция WC будет формально соответствовать уравнению (4). Даже без защиты эти процессы будут идти значительно медленнее.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что образование защитного покрытия на поверхности металлокерамических материалов из ВТС, сформированного из жаростойких материалов и их соединений, должно повысить высокотемпературное сопротивление окислению.

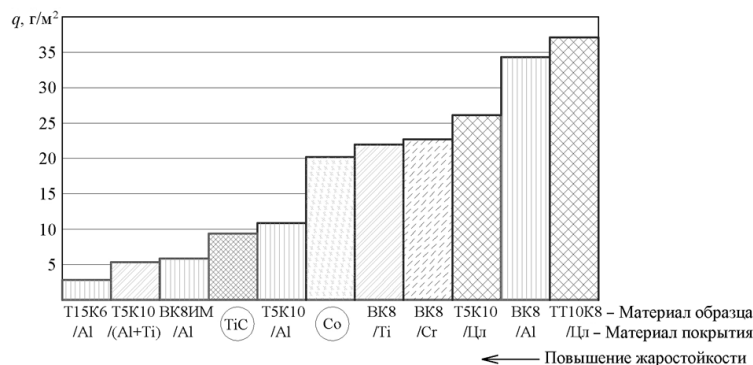


Рис. 8. Результаты удельного прироста массы TiC, Co и ВТС с ЭИЛ-покрытиями после окисления на воздухе при нагреве со скоростью 20 °C/мин от 25 до 1000 °C.

Исследования жаростойкости образцов ВТС с защитным покрытием поверхностей от окисления методом ЭИЛ показали в ряде случаев положительные результаты (рис. 8).

Как видно, в отдельных случаях после нанесения защитных покрытий методом ЭИЛ с использованием в качестве анода Al, Ti жаростойкость образцов ВТС даже превосходит жаростойкость TiC и Co. Удельный прирост массы q составляет для T15K6/Al = 2,9 г/м², T5K10/(Al+Ti) = 5,5 г/м² и BK8ИМ/Al = 6,1 г/м² (TiC = 8,99 г/м²). Следует заметить, что при легировании в два слоя (Al + Ti) результаты жаростойкости выше, чем в один слой Al (для образца T5K10). Результаты, полученные на установке “ЭЛФА-541” с применением цилиндрических электродов диаметром 1 мм из Al марки А5, титана BT1-0 при длительности легирования 5 – 7 мин/см², скорости движения электрода 40 – 60 мм/мин, подаче 0,7 мм на ход, частоте вращения шпинделя 850 1/мин, среднем рабочем токе $I = 0,8$ А, напряжении $U = 90$ В. Образцы ВТС с ЭИЛ-покрытием “ЦЛАБ” — износостойкой композиционной керамикой на основе ZrB₂ системы ZrB₂ – ZrSi₂ – LaB₆ со связкой Ni – Cr – Al (30 мол. %) (рис. 7), показали повышение жаростойкости более чем в 3,5 раза для BK6 и почти на порядок для TT10K8 (в 9,5 раз) и T5K10 (в 14 раз), а также для BK8 при покрытии Cr (в 15 раз). Результаты получены на установке “Элитрон-22А” с применением электродов в виде штабиков размером 3 × 4 × 35 мм при длительности 4 – 6 мин/см², среднем рабочем токе $I = 1,6$ А, напряжении $U = 65$ В.

Выводы

1. В процессе высокотемпературного нагревания ВТС происходит интенсивное наращивание массы ИПС по каждой грани в направлении, перпендикулярном к поверхности.

2. Показано, что при нагреве ВТС происходит образование на их поверхностях “нароста”, содержащего WO₃, CoWO₄ высокой пористости, хрупкости, низкой твёрдости.

3. Содержание W, O, Co по глубине нароста незначительно изменяется, при этом наблюдается периодическое изменение W и O; содержание W резко возрастает, а O резко снижается на границе раздела с основой.

4. Показано, что наибольшую жаростойкость имеют TiC, Co, W и твёрдые сплавы с содержанием TiC > 10 %; наибольшие значения “нароста” имеют WC и сплавы WC – Co.

5. Жаростойкость ВТС может быть значительно повышена применением ЭИЛ-покрытий Al, Ti, Cr, а также износостойкой композиционной керамикой “ЦЛАБ” на основе ZrB₂ системы ZrB₂ – ZrSi₂ – LaB₆ со связкой Ni – Cr – Al (30 мол. %).

Литература

1. Киффер З., Бенезовский Ф. Твёрдые сплавы. Перевод с нем. М.: Металлургия, 1971, 392 с.
2. Matthews A., Leyland A. Developments in Vapour Deposited Ceramic Coatings for Tribological Applications. Key Eng. Mat., 2002, v. 206 – 213, p. 459 – 466.
3. Lee K.N., Fritze H., Ogura Y. Coatings for Engineering Ceramics. Euro Ceramics VII Part 1 session P(1-3,6) Up Trans Tech. Publicans. Chapter 27.
4. Фадеев В.С., Верхотуров А.Д., Паладин Н.М., Чигрин Ю.Л. Разработка и создание слоистых материалов инструментального назначения с заданным градиентом свойств. Перспективные материалы, 2004, №5, с.45 – 52.
5. Палатник Л.С. Рентгенографическое исследование превращений в поверхностном слое металлов, подвергшихся действию электрических разрядов. Известия АН СССР, сер. Физ., 1951, т. 15, № 1, с.80 – 86.
6. Альбински К. Исследования электроэрозионной устойчивости рабочих электродов при электроискровой и электроимпульсной обработке. Станки и инструменты, 1964, № 7, с.11 – 13.
7. Верхотуров А. Д., Ершова Т. Б., Коневцов Л. А. Об основных идеях, парадигмах и методологии науки о материалах. Химическая технология, 2006, №9, с.11 – 14.
8. Войтович Р.Ф., Головкин Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Справочник. Ред. И.Н. Францевич. Киев: Наук. Думка, 1980, 295 с.
9. Верхотуров А.Д., Коневцов Л.А., Подчерняева И.А. и др. Электроискровое упрочнение твёрдосплавного режущего инструмента алюминием и композиционной керамикой на основе ZrB₂. Перспективные материалы, 2007, № 3, с. 72 – 80.
10. Дворник М.И. Разработка физико-химических и технологических основ переработки вольфрамокобальтового твёрдого сплава электроэрозионным диспергированием. Дисс. канд. тех. наук. Хабаровск, ИМ ХНЦ ДВО РАН, 116 с.
11. Елютин В.П., Павлов Ю.А. Высокотемпературные материалы. Ч.1. М.: Металлургия, 1972, 264 с.
12. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976, 558 с.

Верхотуров Анатолий Демьянович — Институт материаловедения Хабаровского Научного Центра Дальневосточного Отделения Российской Академии наук (ХНЦ ДВО РАН), (г. Хабаровск), доктор технических наук, директор. Специалист в области материаловедения.

Гордиенко Павел Сергеевич — Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук (ИХ ДВО РАН), (г. Владивосток), доктор технических наук, заместитель директора. Специалист в области физической химии.

Коневцов Леонид Алексеевич — Институт материаловедения Хабаровского Научного Центра Дальневосточного Отделения Российской Академии наук (ХНЦ ДВО РАН), (г. Хабаровск), научный сотрудник. Специалист в области материаловедения.

Панин Евгений Савельевич — Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук (ИХ ДВО РАН), (г. Владивосток), кандидат химических наук. Специалист в области физической химии.

Потапова Наталья Михайловна — Институт материаловедения Хабаровского Научного Центра Дальневосточного Отделения Российской Академии наук (ХНЦ ДВО РАН), (г. Хабаровск), главный специалист. Специалист в области материаловедения.