

Создание защитных покрытий на вольфрамсодержащих твёрдых сплавах электроискровым легированием металлами и боридами

А. Д. Верхотуров, П. С. Гордиенко, И. А. Подчерняева,
Л. А. Коневцов, Е. С. Панин

Выполнены исследования электроискрового легирования (ЭИЛ) вольфрамсодержащих твёрдых сплавов (ВТС) металлами и боридами. Получен ряд и предложен критерий эрозионной стойкости боридов. Показано, что электродные материалы на их основе являются перспективными для покрытий твёрдых сплавов.

Ключевые слова: легированный слой, вольфрамсодержащие твёрдые сплавы (ВТС), электроискровое легирование (ЭИЛ), жаростойкость, химический состав, свойства, электрод.

Researches electricspark alloying (ESA) of wolframium-bearing hard alloys (WHA) by metals and borides are executed. A number is received and the criterion of the erosive stability of borides offered. It is shown, that electrode materials on their basis are perspective for coverings of hard alloys.

Keywords: the alloyed layer, wolframium-bearing hard alloys (WHA), electricspark alloying (ESA), heat resistance, a chemical compound, properties, an electrode.

Введение

Как известно, в металлообработке, машиностроении, горном деле в качестве режущих инструментов (РИ) наибольшее распространение находят ВТС. Однако высокая стоимость W-сырья, малые его запасы в Земной коре, близкие к истощению, а также появление всё новых и новых труднообрабатываемых материалов и непрерывные требования роста производительности труда приводят к необходимости искать пути повышения работоспособности ВТС. Путь объёмного упрочнения за счёт улучшения состава, структуры практически исчерпал себя. В настоящее время используется путь создания на рабочих поверхностях защитных покрытий, преимущественно в крупносерийном производстве, дорогостоящими и трудозатратными методами физического и химического осаждения. За рубежом до 80 % ВТС выпускается с покрытиями, получаемыми в основном газофазным осаждением, в то время как

альтернативным, особенно в условиях мелкосерийного, гибкого производства является метод ЭИЛ, предложенный в нашей стране Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко [1], получивший дальнейшее развитие в работах Г.В. Самсонова, Б.Н. Золотых, А.Е. Гитлевича, Ф.Х. Бурумкулова, К.К. Намитокова, многих других учёных. Однако ЭИЛ в основном использовалось для РИ из высокоуглеродистых, быстрорежущих сталей, титановых сплавов.

Сведения ЭИЛ/ВТС в литературе практически отсутствуют, хотя представляют значительный научный и практический интерес, особенно для создания ЭИЛ-покрытий рабочих поверхностей самсонидами [2], превосходящими по твёрдости и температуре плавления WC. Основным недостатком ВТС — их низкая жаростойкость, ограничивающая температуру эксплуатации. Нами было показано [3], что при температурах выше 740 °C интенсивно протекают процессы разрушения ВТС, связанные с термохимическим механизмом взаимодействия их

компонентов и окислительными элементами атмосферы. В литературе отсутствуют систематические исследования, связанные с установлением термохимических причин разрушения ВТС, не предложены эффективные критерии оценки ЭИЛ/ВТС различными электродными материалами и не определены оптимальные области его применения. В связи с этим в работе проведены исследования ЭИЛ/ВТС различными металлами и боридами.

Материалы и методика

Были использованы отечественные образцы ВТС трёх групп: системы WC – Co (BK), (WC – TiC) – Co (TK) и (WC – TiC – TaC) – Co (TT). В качестве материала анодов использовали переходные металлы (IV – VI групп) и их бориды, а также Al, Co, Ni, Cu и износостойкую композиционную керамику “ЦЛАБ2” на основе ZrB₂ системы ZrB₂ – ZrSi₂ – LaB₆ со связкой Ni – Cr – Al (30 мол.%) и “ТВСЗ” системы (TiC – TiB₂) со связкой Ni – Cr – Al (30 мол.%), полученную методом горячего прессования под давлением при температуре ~1900°C в Институте проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины. Исследование массопереноса, фазового, элементного состава, микроструктуры материалов, микротвёрдости, температурного окисления выполнены на приборах: сканирующий электронный микроскоп EVO-50 XVP; рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE; рентгеновский микроанализатор JXA-8100; микротвёрдомеры ДИН-W201, ПМТ-3М; дериватографы Q-1000, STA 449C Jupiter; установки ЭИЛ ЭЛФА-541, Элитрон-22А, Корона-1101, ИМЭИ-0101 и др. На основании сформулированных целей и задач исследования и выбранных объектов была разработана методология проведения работ по ЭИЛ/ВТС [4].

Для оценки эффективности процесса ЭИЛ предложено использовать функциональный критерий эффективности процесса ЭИЛ

$$\gamma_{\text{Ф}} = \gamma_{\text{ЛС}} \gamma_{\text{Св}}, \quad (1)$$

учитывающий как критерий $\gamma_{\text{ЛС}}$ — формирования легированного слоя (ЛС), так и коэффициент $\gamma_{\text{Св}}$ — эффективности свойств ЛС, который в свою очередь равен

$$\gamma_{\text{Св}} = \frac{C_{\text{ЛС}}}{C_{\text{О}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{ЛС}}$ и $C_{\text{О}}$ — величины тех или иных физико-химических и эксплуатационных свойств ЛС и ВТС (основы), соответственно. Установлено, что с учётом энергии (E), затраченной на формирование ЛС,

изменяются значения величин привеса (Δk , $\Sigma \Delta k$), времени хрупкого разрушения T_x , а также $\gamma_{\text{ЛС}}$, $\gamma_{\text{Ф}}$ и среднего коэффициента переноса $K_{\text{п}}$ материала анода. Обобщающий критерий эффективности ЭИЛ с учётом энергетических затрат и экономической целесообразности можно описать как:

$$\gamma_{\text{ЭИЛ}} = \frac{\gamma_{\text{Ф}}}{E} = \frac{\gamma_{\text{ЛС}} \gamma_{\text{Св}}}{E} = \frac{\frac{\Sigma \Delta k \bar{K}_{\text{п}} T_x C_{\text{ЛС}}}{C_{\text{О}}}}{E}. \quad (3)$$

Результаты и обсуждение

При нагреве ВТС и отдельных их компонентов (Co, W, WC, TiC) до 1000°C со скоростью 20°C/мин величина удельного прироста их массы $q = \Delta m/S$ (где Δm — изменение массы образца, г; S — площадь образца, м²), изменяется, рис. 1а. Наибольшее значение q установлено для WC, наименьшее для TiC. Для ВТС с ЭИЛ-покрытием (рис. 1б), наименьшее значение q характерно для Ti/BK8 группы BK и Al/T15K6 для группы ТК.

При нагреве образцов ВТС и отдельно их компонентов в окислительной среде до указанных темпе-

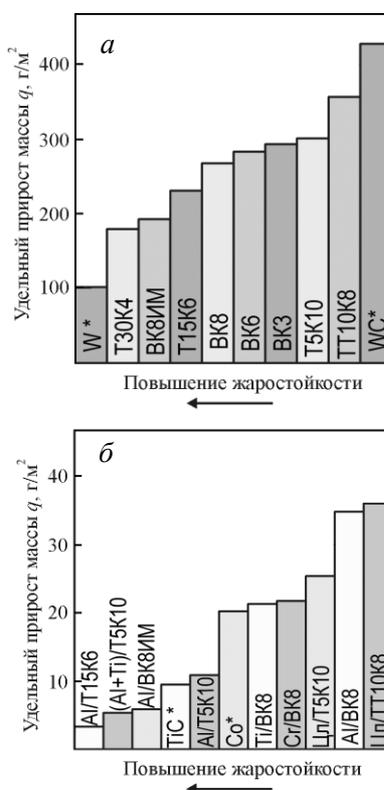


Рис. 1. Удельный прирост масс ВТС (и их компонентов) при нагреве со скоростью 20°C/мин до 1000°C без покрытия (а) и с покрытием (б).

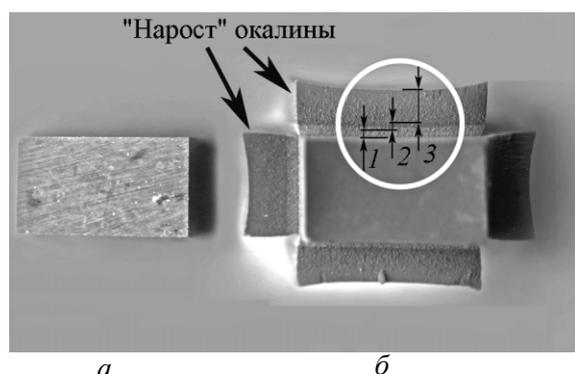


Рис. 2. Формирование слоистой структуры “нароста” окалины: ВК8 до нагрева (а), после нагрева до 1000°С (б), схема распределения элементного и фазового состава в “наросте” и условные слои 1 – 3 (в). а, б – увеличение $\times 7$.

Слой	Элементный и фазовый состав
3	W, Co, O, CoWO ₄ -max, WO ₃ -min
2	W, Co, O, WO ₃ , CoWO ₄
1	W, Co, O, WO ₃ -max, CoWO ₄ -min
Основа ВК8	

в

ратур наблюдается значительное изменение формы и размеров. На рис. 2 представлено характерное изменение размеров и формы образца на основе карбида вольфрама ВК8 и показан элементный и фазовый состав по высоте нароста окалины (рис. 2в). “Нарост” окалины у WC наибольший, у ВТС меньше и снижается с добавлением к ВТС TiC. Рост окалины градиентный в направлении, перпендикулярном к каждой грани образца.

В нижних слоях “нарост” окалины состоит преимущественно из WO₃, имеет твердость 0,2 – 0,4 ГПа; в верхних и средних — из кобальтовой шпинели CoWO₄, а также WO₃ твердостью 0,58 – 0,87 ГПа (рис. 2в). Он хрупок, при резании металлов легко удаляется стружкой с рабочей поверхности РИ. Окисление WC и кобальтовой связки описывается уравнениями: $WC + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow WO_3 + CO_2$; $Co_3O_4 \rightarrow 3CoO + \frac{1}{2}O_2$; $CoO + WO_3 \rightarrow CoWO_4$. Из полученных экспериментальных данных следует, что термохимические процессы вносят основной вклад в деструкцию ВТС, понижая их работоспособность. Для подавления этого процесса необходимо создание защитных покрытий на поверхностях.

Формирование ЛС на ВТС методом ЭИЛ значительно повышает их жаростойкость. Во всех случаях жаростойкость образцов ВТС с ЭИЛ-покрытиями выше, чем без них (рис. 1б). Наибольшая эффективность по жаростойкости при ЭИЛ Ti, Cr, Al. Кроме того, Al имеет высокие значения $\gamma_{ЛС}$ (как и Cu, Ni), их и рекомендовано использовать в качестве добавок пластической связки в анодные композиты, созданные на основе боридов: “ЦЛАБ2”, “ТВС3”, повышающие жаростойкость ВТС, например, “ЦЛАБ”/ВК8 — в 3,5 раза, почти на порядок “ЦЛАБ”/ТТ10К8 (в 9,5 раз), “ЦЛАБ”/Т5К10 (в 14 раз). При ЭИЛ Т5К10 послойно (вначале Al, затем Ti) наблюдали значительное повышение жаростойкости, до 40 раз (рис. 1).

Формирование методом ЭИЛ ЛС на катоде происходит в результате контактного и бесконтактного массопереноса расплава материала анода и продуктов его взаимодействия с атмосферой в виде оксидов, в том числе продуктов конденсации паров материалов электродов. На рис. 3 показаны микрофотографии поверхности ВК8 после ЭИЛ Ti/ВК8 с различным временем легирования и изменение элементного состава на указанных участках Sp.

В соответствии с данными Б.Р. Лазаренко [5] искровой разряд осуществляется до контакта электродов с образованием кратера, распылением продуктов эрозии в лунку и вокруг неё. Б.Р. Лазаренко оспаривал контактный перенос материала анода на катод. При ЭИЛ/ВТС на поверхности катода образуются характерные участки в виде кратеров и расплавленных продуктов эрозии (рис. 3), показаны участки определения химического состава ЛС (Sp крестиком — в точке и рамкой Sp Σ — по площади). После ЭИЛ с удельным временем легирования 0,5 мин/см² средняя сплошность ЛС 15 – 35%, при 2,5 мин/см² — 100%. В зоне Sp2 (рис. 3а) переноса материал ЛС состоит из Ti (74,5 вес.%), что подтверждает контактный перенос материала анода в процессе ЭИЛ/ВТС, кроме того, в этой зоне находится W (18 вес. %). Присутствие β -W связано, очевидно, с распадом WC при ЭИЛ: $WC + O_2 = \beta-W + CO_2 \uparrow$. При искровом разряде без контактного переноса лунка (рис. 3а, Sp 3) содержит Ti и в меньшем количестве Co по сравнению с нелегированной поверхностью. Изменение фазового и химического состава ЛС ВТС в зависимости от удельного времени легирования можно условно разделить на три временных этапа.

На первом этапе (0,5 – 1,0 мин/см²) в поверхностном слое наблюдается перенесённый металл (Ti) и продукты распада: WC_{1-x}, W, Co. На втором (2,5 – 5 мин/см²) кроме указанных фаз присутствует

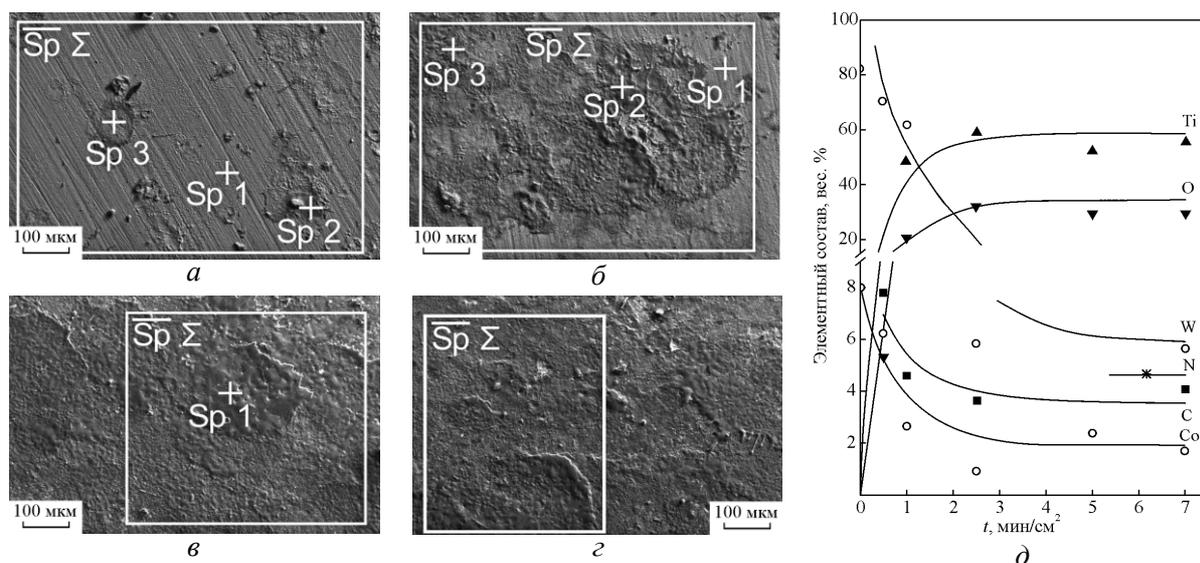


Рис. 3. Микрофотографии поверхности ВК8 после ЭИЛ при $t = 0,5 - 7$ мин (а – д) и изменение элементного состава ЛС (вес. %) от удельного времени ЭИЛ t , мин/см² (е) (Sp – микроанализ в точке; Sp Σ – по площади).

CoTiO₃, образование которого происходит в соответствии с реакцией: $TiO_2 + CoO = CoTiO_3$. Появляются трещины. На третьем этапе (5 – 7 мин/см²) в ЛС обнаружены нитриды TiN (при ЭИЛ Та/ВК8 – ТаN).

Наилучшие условия формирования ЛС металлами IV – VI групп для ВК8, оценённых по критерию $\gamma_{ЛС}$: Мо, Ti, Hf, Та, а для ВТС группы ТК – Та, W. Эффективность по критерию $\gamma_{Св}$ выше при ЭИЛ Ti, Cr. Установлен ряд электродных материалов по эффективности суммарного привеса $\Sigma\Delta_k$. Он не совпадает с рядом эффективности формирования легированного слоя

$$\gamma_{ЛС} = \Sigma\Delta_k K_n T_x \quad (4)$$

и с рядом критерия энергетических затрат

$$\gamma_E^\Phi = \frac{\gamma_{ЛС}}{E} \quad (5)$$

Большей эффективностью среди металлов по критерию $\gamma_{ЛС}$ отличается Cu, она в четыре и более раз превосходит Мо и Al, в пять раз – Ni, в семь раз – Ti. Значение эффективности $\gamma_{Св}$ выше у ВК8 с покрытием после ЭИЛ Al, Ti, Cr. С учётом критерия $\gamma_{ЭИЛ}$ при выборе анодного материала Al, Ti, Cr считают “эффективными”, менее “эффективными” – Мо, Hf, Та, а “неэффективными” – Nb, W.

На рис. 4 представлены зависимости удельного привеса подложки (катода) ВК8 и эрозии анодов из различных боридов при ЭИЛ от удельного времени обработки.

Фазовый состав ЭИЛ/ВТС-покрытий показал наличие сложной композиционной керамики: Та(Ti)/ВК8 нитридной (ТаN, TiN); “ЦЛАБ2”/ВК8 боридо-нитридной (TiB, BN); “ТВСЗ” нитридной (TiN). При ЭИЛ боридными материалами “ЦЛАБ2”

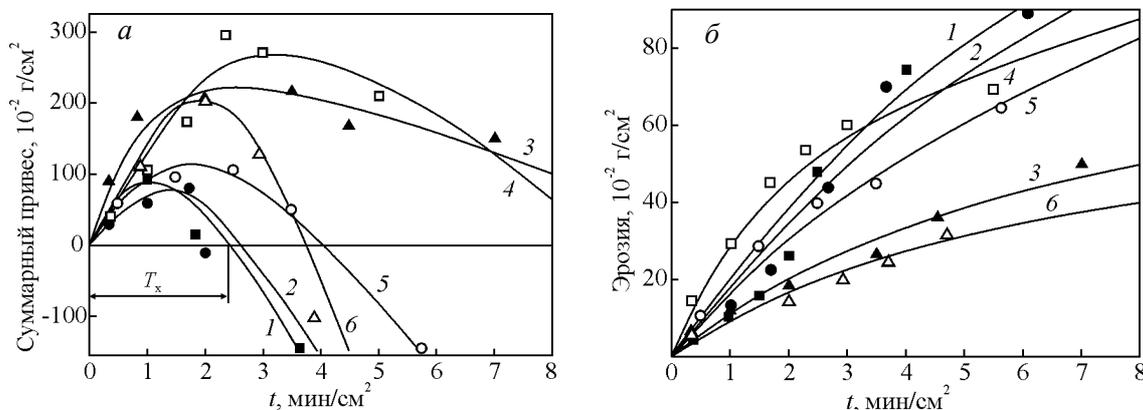


Рис. 4. Изменение суммарного удельного привеса подложки ВК8 при ЭИЛ боридами в зависимости от удельного времени легирования t , мин/см², где T_x – порог хрупкого разрушения (а) и эрозии анода (б). 1 – MoB₄, 2 – TiB₂, 3 – CrB₂, 4 – HfB₂, 5 – ZrB₂, 6 – CrTaB.

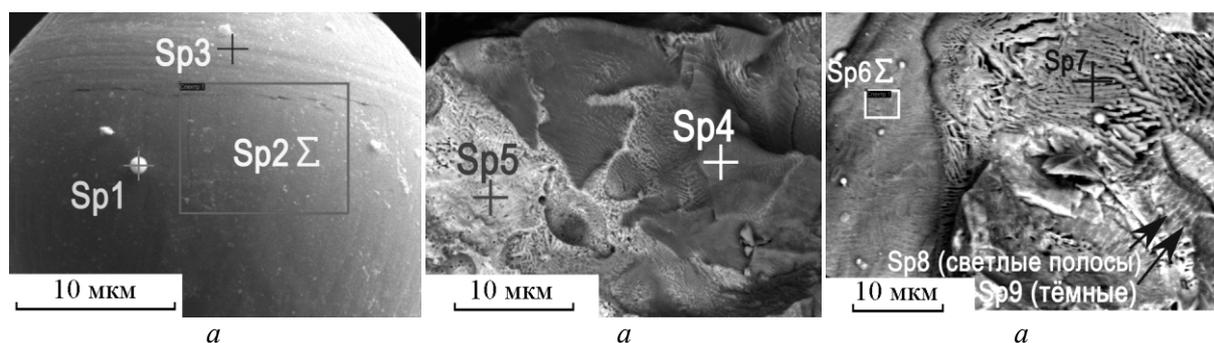


Рис. 5. Участки определения элементного и химического состава “Sp” частиц: а – 1-й группы; б – 2-й группы; в – 3-й группы.

и “ТВСЗ”, а также с увеличением доли TiC в ВТС коэффициент массопереноса K_n возрастает. Это является результатом того, что адгезионное взаимодействие в системе $ZrB_2 - TiC$ выше, чем в системе $ZrB_2 - WC$. Установлен ряд эрозионной стойкости боридов с оценкой по T_x : $MoB_2 \rightarrow TiB_2 \rightarrow HfB_2 \rightarrow ZrB_2 \rightarrow CrB_2 \rightarrow CrTaB$. В соответствии с тепловой теорией эрозии (Б.Н. Золотых) не наблюдается прямой зависимости между эрозией и температурой плавления, то есть, тепловая теория при ЭИЛ боридами не в полной мере отвечает процессу эрозии, а скорее наблюдается термомеханический механизм.

Эрозия исследованных материалов осуществляется в паровой, жидкой и твёрдой фазах, что подтверждается исследованиями продуктов эрозии. Исследован химический состав продуктов эрозии при $ZrB_2/BK8$ (рис. 5) эрозионных частиц трёх групп: первой — шаровидной формы, образовавшихся из жидкой фазы, в том числе из парогазовой ($<10^{-4}$ см, по К.К. Намитокону), второй — полученных в процессе хрупкого разрушения, третьей — частиц со следами оплавления.

Поверхность частиц 1-й группы, (из жидкой фазы, рис. 5а, и из парогазовой фазы, Sp1), состоит из ZrO_2 , то есть при ЭИЛ происходит разложение ZrB_2 с последующим образованием ZrO_2 . В состав частиц 2-й группы (рис. 5б), входит ZrO_2, B_2O_3, WO_3 (участок Sp4: B_2O_3, ZrO_2 и WO_3 ; Sp5: CoO, ZrO_2 и WO_3). Специфическую “полосатую” структуру образуют частицы 3-й группы (рис. 5в), Sp8-9 (B_2O_3, ZrO_2, WO_3).

Можно предположить, что в процессе эрозии ВТС первоначально происходит миграция канала разряда по легкоплавкому токопроводящему металлу (Co) и его испарение. При этом: $WC + 3/2 O_2 \xrightarrow{t=650^\circ C} WO_3 + CO_2 \uparrow$. На 2-й стадии испаряется $Co \uparrow$, происходит разложение WC по схеме: $WC + O_2 \xrightarrow{t=650^\circ C} W + CO_2$. В межэлектродном промежутке продукты испарения взаимо-

действуют с материалом анода и воздухом. На третьей стадии происходит хрупкое разрушение ЛС. Значительно повышается массоперенос (K_n) от добавок пластической связки в состав боридов.

На основании исследования продуктов эрозии предложен критерий эрозионной стойкости боридов тугоплавких металлов

$$K_x = \frac{n_{ж}}{n_x}, \quad (6)$$

где $n_{ж}$ и n_x количество частиц из жидкой и хрупкой фаз, соответственно.

На основании тепловой теории эрозии предполагалось, что бориды по снижению K_x располагаются в ряд в соответствии с критерием Л.С. Палатника. Однако ряд: $CrTaB \rightarrow MoB_2 \rightarrow ZrB_2 \rightarrow CrB_2 \rightarrow TiB_2 \rightarrow HfB$, полученный экспериментально, не совпадает с ним, а также с рядом, полученным по оценке времени хрупкого разрушения (T_x , мин/см², рис. 4), то есть при ЭИЛ эрозия электродов из боридов происходит не только в результате действия теплового источника, но и за счёт влияния термомеханических напряжений. Для количественной оценки хрупкости материала легирующего электрода можно применить критерий термостойкости [6]:

$$K_T = \frac{\sigma_B}{\alpha E}, \quad (7)$$

где σ_B — предел прочности материала; E — модуль упругости, α — коэффициент термического расширения, с заменой значений величины σ_B значениями теплофизических констант материалов. Правомерностью такой замены является наличие количественных связей σ_B с теплофизическими константами материалов и их прочностными свойствами [7].

Экспериментально полученный ряд эрозионной стойкости боридных электродов K_x совпадает с зависимостями:

$$K_1 = \frac{H_\mu \rho}{T_{пл}}, \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{H_\mu \lambda}{T_{пл} E}, \quad (9)$$

где H_μ — микротвёрдость боридов, МПа; ρ — рентгеновская плотность, г/см³; $T_{пл}$ — температура плавления, °С; λ — теплопроводность Вт/(м·град.); E — модуль упругости, МПа. Полученные экспериментальные данные показывают, с одной стороны, пропорциональную связь эрозионной хрупкости от величин микротвёрдости боридных электродов, их рентгеновской плотности, теплопроводности, с другой — обратно пропорциональную зависимость от величин температуры плавления, теплоёмкости, модуля упругости и среднеквадратичного смещения атомных комплексов при тепловых колебаниях. За основу определения эрозионной стойкости боридных материалов можно рекомендовать зависимость (9).

Установлено, что параметры работоспособности ВТС возрастают при нанесении ЭИЛ-покрытий (на 25–40 % снижается износ задней грани и передней режущей кромки). Они хорошо коррелируют с результатами погрешности обработки по размеру, относительному повороту и форме, которые в большей степени характеризуют конечные параметры качества процесса резания. Следовательно, они могут быть использованы для оценки размерной стойкости режущего инструмента в условиях, когда износ является доминирующим фактором образования погрешности обработки. Наблюдается корреляция данных как по скорости процессов (износа и формирования погрешности обработки), так и по величине. Стойкость режущих пластин из ВТС после ЭИЛ боридными материалами (в частности, ZrB₂–ZrSi₂–LaB₆ и TiC – TiB₂ с Ni – Cr – Al пластической связкой) повышается при чистовом точении валов из стали 45 до 40 %.

Выводы

Установлено, что деструкция ВТС и низкая жаростойкость в диапазоне рабочих температур (≤ 1000 °С) связаны с термохимическими процессами

окисления их компонентов кислородом воздуха с образованием продуктов реакций в виде оксидов, газообразных компонентов и шпинелей. Повышение жаростойкости (в ряде случаев более чем в 40 раз) достигается формированием защитных покрытий на их поверхности методом ЭИЛ.

Установлены закономерности формирования ЛС на ВТС при ЭИЛ металлами IV – VI групп и их боридами; Al, Cu, C и композиционной керамикой на основе ZrB₂. Электродные материалы на основе боридов тугоплавких металлов являются перспективными для ЭИЛ ВТС.

При ЭИЛ ВТС в эрозию материалов электродов значительный вклад вносят термомеханические процессы. Подтверждена гипотеза о термомеханическом характере эрозии материала электрода.

Предложена методология электроискрового легирования ВТС и ряд критериев, в совокупности позволяющих оценить эффективность процесса ЭИЛ. Одним из критериев работоспособности ВТС может быть окисляемость.

Литература

1. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Электроискровой способ изменения исходных свойств металлических поверхностей. М.: Изд-во АН СССР, 1958, 117 с.
2. Ристич М.М. Основы науки о материалах. Киев: Наук. думка, 1984, 152 с.
3. Верхотуров А.Д., Гордиенко П.С., Коневцов Л.А., Панин Е.С., Потапова Н.М. Температурное окисление вольфрамокобальтовых сплавов. Перспективные материалы, 2008, № 2, с. 68 – 75.
4. Верхотуров А.Д., Шпилёв А.М., Коневцов Л.А. Предмет исследования, концептуальные и методологические основы становления и развития материаловедения. Химическая технология, 2008, № 5, с. 197 – 204.
5. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Физика искрового способа обработки металлов. М.: ЦБТИ МЭП СССР, 1946, 46 с.
6. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бовкун Г.А., Сычев В.С. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Киев: Наук. думка, 1975, 220 с.
7. Францевич И.Н., Гнесин Г.Г., Курдюмов А.В., др. Сверхтвёрдые материалы. Киев: Наук. думка, 1980, 296 с.

Верхотуров Анатолий Демьянович — Институт водных и экологических проблем ДВО РАН (г. Хабаровск), доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник. Специалист в области материаловедения. E-mail: Verhoturov36@mail.ru.

Гордиенко Павел Сергеевич — Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук (ИХДВО РАН) (г. Владивосток), доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией. Специалист в области физической химии. E-mail: Pavel.gordienko@mail.ru.

Подчерняева Ирина Александровна — Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича (ИПМ НАН Украина, г. Киев), доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник. Специалист в области материаловедения. E-mail: sagadent@ukr.net.

Коневцов Леонид Алексеевич — Институт материаловедения Хабаровского Научного Центра Дальневосточного Отделения Российской Академии наук (ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск), кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области материаловедения. E-mail: konevts@narod.ru.

Панин Евгений Савельевич — Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук (ИХДВО РАН) (г. Владивосток), кандидат химических наук, научный сотрудник. Специалист в области физической химии. E-mail: panin26@yandex.ru.