ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ТВЕРДОГО СПЛАВА Т15К6, ЛЕГИРОВАННОГО ЦИРКОНИЕМ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Е.А. Крутилина, М.И. Терешко
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,
soldatenko@tut.by, makss.teress2015@gmail.com

Исследование посвящено изучению влияния легирования цирконием, выполненного с помощью воздействия компрессионными плазменными потоками (КПП), на окислительную стабильность поверхностных слоев титано-вольфрамового твердого сплава в условиях их высокотемпературного отжига в течение 20-180 минут при температуре 700°С. Окислительная стабильность оценивалась по удельному приросту массы образцов. Установлено, что данный показатель для легированных цирконием образцов ($4.5\cdot10^{-3}$ г/см^2 для обоих образцов) примерно на один порядок меньше такового для нелегированных образцов ($1.1\cdot10^{-2}$ и $2.3\cdot10^{-2}$ г/см$^{2)}$, модифицированных соответственно 5 и 7 импульсами КПП.

Ключевые слова: титано-вольфрамовый твердый сплав; компрессионные плазменные потоки; окислительная стабильность; высокотемпературный отжиг.

OXIDATIVE STABILITY OF T15K6 HARD ALLOY ALLOYED WITH ZIRCONIUM UNDER HIGH-ENERGY PLASMA IRRADIATION

Evgeniya Krutsilina, Maksim Tereshko
Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus,
soldatenko@tut.by, makss.teress2015@gmail.com

The study is devoted to analysis of the effect of alloying with zirconium, performed by exposure by compressive plasma flows (CPF), on the oxidative stability of the titanium-tungsten hard alloy surface layers under conditions of their high-temperature annealing for 20-180 minutes at a temperature of 700°C. The oxidative stability was estimated from the specific weight gain of the samples. It has been established that the mentioned parameter for samples alloyed with zirconium ($4.5\cdot10^{-3}$ g/cm^2 for both samples) is approximately one order of magnitude less than that for unalloyed samples ($1.1\cdot10^{-2}$ and $2.3\cdot10^{-2}$ g/cm^2), modified with 5 and 7 CPF pulses, respectively.

Keywords: titanium-tungsten hard alloy; compressive plasma flows; oxidative stability; high temperature annealing.

Введение

Уникальный набор физико-механических свойств (высокая твердость, износостойкость, теплостойкость) обусловил широкое применение твердых сплавов на основе карбида титана и вольфрама в современной метало- и деревообработке, машиностроении в качестве режущих инструментов. Такой материал позволяет осуществлять обработку в условиях высоких скоростей резания, что, во-первых, приводит к интенсификации процесса резания, и, во-вторых, повышает качество обрабатываемых деталей. Однако в процессе резания при высоких скоростях температура в зоне контакта режущей кромки с обрабатываемым изделием достигает более 700°С. В таких условиях материал режущего инструмента вступает в интенсивное взаимодействие с кислородом воздушной атмосферы, что приводит к его окислительному изнашиванию и, как следствие, разрушению [1]. В рамках данного исследования предлагается оценить влияние высокоэнергетического плазменного воздействия на окислительную стабильность поверхностного слоя титано-вольфрамового твердого сплава при его одновременном легировании цирконием.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлся твердый сплав Т15К6 (WC-15TiC-6Co, вес.%) с покрытием из циркония (толщина около 2 мкм, наносилось методом вакуумно-дугового осаждения по технологии КИБ) и без него. Образцы обрабатывались 1, 3, 5, 7 импульсами компрессионных плазменных потоков (КПП) с использованием квазистационарного плазменного компрессора типа МПК компактной геометрии. Напряжение на системе конденсаторов составляло 4 кВ. Расстояние между поверхностью обрабатываемого образца и срезом электрода разрядного устройства составляло 8 см. Длительность импульса плазменного воздействия - 100 мкс. МПК работал в режиме «остаточного газа», при котором предварительно откачанная вакуумная камера заполнялась азотом до давления в 3 Торр. Высокотемпературный отжиг проводился на воздухе в муфельной печи при температуре 700°C в течение 20-180 минут. Исследование фазового состава модифицированных образцов твердого сплава проводилось на дифрактометре Ultima IV Rigaku в медном излучении (длина волны излучения 0.154178 нм) в геометрии параллельных пучков. Определение элементного состава исследуемых образцов твердого сплава методом РСМА осуществлялось с помощью микроанализатора Röntec, работающего совместно с растровым электронным микроскопом LEO 1455 VP. Взвешивание образцов твердого сплава Т15К6 без покрытия, с циркониевым покрытием до и после отжига осуществлялось на аналитических весах Radwag с точностью ±0.00005 г.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, фазовый состав твердого сплава Т15К6 в исходном состоянии соответствует карбидам (Ti,W)C, WC и Co. В случае исследования образцов с циркониевым покрытием на дифрактограммах наблюдаются также интенсивные дифракционные максимумы циркония. В результате высокоэнергетической плазменной обработки объемная доля карбидной фазы WC снижается на 87-89%, (Ti,W)C - увеличивается на 78-84%, при этом выделяется вторая фаза W_2C, объемная доля которой варьируется в диапазоне от 4 до 12%. Аналогичная тенденция в изменении качественного фазового состава наблюдается и для образцов с циркониевым покрытием. Следует отметить, что при воздействии 1 и 3 импульсами КПП происходит легирование исходного карбида (Ti,W)C цирконием с формированием твердого раствора замещения (Ti,Zr,W)C.

Высокотемпературный отжиг образцов твердого сплава в воздушной атмосфере в течение 20-180 минут при температуре 700°C вызывает их окисление с выделением оксидных фаз WO_3, TiO_2 и $CoWO_4$, а также ZrO_2 для образцов с покрытием. По результатам расчета какой-либо зависимости объемных долей оксидных фаз от количества импульсов КПП и времени отжига не установлено.

Основной оксидной фазой является оксид вольфрама WO_3. Его формирование обусловлено протеканием следующих реакций [2, 3]:

$$WC+5/2O_2=WO_3+CO_2$$
$$(Ti,W)C+7/2O_2=WO_3+TiO_2+CO_2.$$

Возможны также следующие реакции с образованием указанного оксида:

$$(Ti,Zr,W)C+9/2O_2=TiO_2+WO_3+ZrO_2+CO_2$$
$$W_2C+4O_2=2WO_3+CO_2.$$

Фаза TiO_2 образуется в результате распада твердого раствора (Ti,W)C или (Ti,Zr,W)C при высокотемпературном окислении в соответствие с приведенными выше реакциями.

Реакция окисления кобальта до соединения $CoWO_4$ следующая [4]:

$$Co+WC+3O_2=CoWO_4+CO_2.$$

Следует отметить, что при высокотемпературном отжиге образцов твердого сплава, модифицированных 5 и 7 импульсами КПП, не наблюдается формирования ZrO_2, что связано с перераспределением циркония по глубине расплавленного слоя

в процессе воздействия КПП. Данный результат подтверждается результатами рентгеноспектрального микроанализа. Было установлено, что концентрация циркония на поверхности исследуемых образцов уменьшается от 23.57 до 0.75 ат.% с увеличением количества импульсов КПП от 1 до 7.

После высокотемпературного отжига исследуемых образцов твердого сплава Т15К6 прирост их удельной массы составляет от 1.1 10^{-2} до $3.5 \cdot 10^{-2}$ г/см^2, достигая минимального значения для образца, модифицированного 5 импульсами КПП ($1.1 \cdot 10^{-2}$ г/см^2). В случае отжига легированных цирконием образцов минимальный прирост удельной массы наблюдается для таковых, обработанных 5 и 7 импульсами КПП (для обоих образцов около $4.5 \cdot 10^{-3}$ г/см^2).

Согласно полученным данным, для нелегированных образцов твердого сплава минимальный прирост массы наблюдается после их обработки 5 импульсами КПП, а для легированных цирконием – после их модифицирования 5 и 7 импульсами. Следует отметить, что различие в приросте масс между образцами начинает быть заметным спустя 60 минут высокотемпературного отжига. Известно, что прирост массы образцов в результате высокотемпературного окисления подчиняется эмпирическому закону:

$$(\Delta m)^n = Kt,$$

где Δm – прирост массы на единицу площади поверхности образца; K – показатель скорости окисления; t – время высокотемпературного окисления; n – показатель степени.

С использованием математического пакета Origin был выполнен расчет показателей степени n и скорости окисления K для исследуемых образцов твердого сплава Т15К6. Установлено, что для образцов без покрытия коэффициент n находится в диапазоне значений от 0.47 до 0.64, т.е. коэффициент степенной аппроксимации близок к 0.5 и закон окисления носит параболический характер. Это позволяет сделать вывод о том, что основным механизмом окисления является диффузионный. Что касается легированных цирконием образцов твердого сплава, коэффициент n изменяется в диапазоне от 0.63 до 1.2. Такой результат указывает на преобладание либо диффузионного механизма окисления, либо такового, определяемого скоростью протекания фазовых превращений, в рассматриваемом случае. Согласно расчетам, показатель скорости окисления K принимает минимальное значение $3.5 \cdot 10^{-7}$ и $2.0 \cdot 10^{-8}$ г/(см^2·мин^2) соответственно для нелегированных образцов, отожженных после воздействия 5 импульсами КПП, и для легированных цирконием образцов, отожженных после обработки 7 импульсами.

Заключение

Выявлено, что легирование цирконием поверхностного слоя титановольфрамового твердого сплава в результате воздействия на него компрессионных плазменных потоков (КПП) приводит к повышению его окислительной стабильности, причем максимальная окислительная стабильность установлена для образцов, обработанных количеством импульсов КПП, большим 3.

Библиографические ссылки

1. Брюхов В.В. Повышение стойкости инструмента методом ионной имплантации. Томск: Изд-во НТЛ, 2003. 120 с.
2. Boxiang Wang, Zhenhua Wang, Juntang Yuan, Zengbin Yin. Effect of (Ti,W)C/TaC addition on the early oxidation behavior of surface layer of WC-Co cemented carbides. *Journal Corrosion Science* 2020; 174(6): 108857.
3. Макамбаева Ы.Ж., Сатывалдиев А.С. Термоокислительная стойкость сложного карбида (Ti,W)C синтезированного методом электроискрового диспергирования. *Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана* 2020; (4): 100-103.
4. Boxiang Wang, Zhenhua Wang, Juntang Yua, Zengbin Yin, Lei Huang, Kan Zheng. High temperature fracture mechanism of ultrafine WC-co cemented carbides containing (Ti,W)C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2021; (95): 105428.