

Т.Н. Осколкова

Сибирский государственный индустриальный университет

КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫЕ ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ*

Развитие машиностроения, горнодобывающей и деревообрабатывающей промышленности в нашей стране в условиях импортозамещения связано, в том числе, и с применением спеченных карбидовольфрамowych твердых сплавов, которые широко используют в качестве инструментальных материалов [1].

Сплавы WC – Co – наиболее прочные из известных спеченных твердых сплавов, но не всегда удовлетворяют требованиям по эксплуатационной стойкости. В общей массе амортизированного инструмента износ и поломки твердосплавных элементов составляют 80 %, поэтому одним из перспективных направлений совершенствования свойств твердых сплавов является разработка технологий, обеспечивающих повышение износостойкости при сохранении вязкости [2 – 4]. Именно сочетание таких свойств обеспечивает долговечность любого инструмента, воспринимающего нагрузки высокой интенсивности при механической обработке, штамповке, бурении горных пород и т.д.

Большой резерв повышения износостойкости и эксплуатационной стойкости твердосплавных изделий заключается в применении поверхностных методов упрочнения с использованием различных покрытий, обработки поверхности импульсным лазерным лучом, модифицирования поверхности твердого сплава мощными ионными пучками и т.д. Значительный объем результатов теоретических и экспериментальных исследований при таких обработках получен и в наибольшей степени описан в трудах отечественных и зарубежных специалистов [5 – 8].

Стремление интенсифицировать процесс получения упрочненных слоев-покрытий, повысить их чистоту и адгезию к подложкам привело к применению импульсных плазменных ускорителей. При импульсно-плазменном нанесении покрытий используют более плотные потоки плазмы, чем при ионно-плазменном распылении. Создавая такие потоки, можно на несколько порядков увеличить

скорость осаждения частиц, следовательно, и производительность процесса.

Проведенный анализ состояния проблемы повышения эксплуатационных свойств карбидовольфрамowych твердых сплавов позволяет заключить, что недостаточно изученным остается вопрос изменения структуры и свойств поверхностных слоев твердых сплавов группы ВК при импульсном плазменном воздействии. Получение новых представлений об этом процессе является целью настоящей работы и позволит прогнозировать механические свойства твердых сплавов.

Один из способов импульсного плазменного воздействия является электровзрывное легирование (ЭВЛ). Сущность процесса получения покрытия таким способом заключается в следующем: работа плазменного ускорителя для данной обработки основана на накоплении энергии батареями импульсных конденсаторов до 10 кДж и ее последующем разряде в течение 100 мкс через проводник, испытывающий при этом взрывное разрушение. Этот способ включает нагрев поверхности и насыщение ее продуктами взрыва с последующей самозакалкой путем отвода тепла в глубь материала и окружающую среду. Инструментом теплового воздействия на поверхность и источником легирующих элементов при ЭВЛ является импульсная многофазная плазменная струя, которая формируется из материала взрываемого проводника, закрепленного на коаксиально-торцевых электродах плазменного ускорителя. Область взрыва локализована конической разрядной камерой, переходящей в цилиндрическое сопло, через которое продукты взрыва истекали в вакуумную технологическую камеру установки с остаточным давлением 100 Па. В процессе формирования струи конденсированные компоненты продуктов взрыва отстают от плазменного, в результате чего формируется структура струи с быстрым высокоэнергетическим плазменным фронтом, постепенно переходящим в относительно медленный гетерогенный тыл.

В работе в качестве взрываемого проводника применялся титан (в виде титановой фольги толщиной 25 мкм из сплава ВТ1-00). На осно-

* Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ № 11.153.2014/К.

вании литературных данных [1, 9, 10] установлено, что основным наносимым покрытием толщиной от 3 до 20 мкм на карбидовольфрамовые твердые сплавы является карбид титана. Эти покрытия дают увеличение стойкости твердосплавных пластин по сравнению с пластинами без них в 4 – 5 раз, поэтому, взрывая титановую фольгу в качестве проводника при ЭВЛ, можно ожидать формирования на поверхности карбидовольфрамовых твердых сплавов карбидов титана TiC в силу большого сродства титана с углеродом. Эти карбиды являются важными фазами сверхтвердых материалов для обработки металлов, поскольку обладают высокими энергией связи решетки, температурой плавления и твердостью. Твердые сплавы группы ТК, содержащие карбид титана, широко используются при резании стали с высокими скоростями, сопровождающимися высокими температурами резания. При более высокой температуре карбидовольфрамовый инструмент изнашивается из-за адгезии между режущим и обрабатываемым материалом. Карбид титана по сравнению с карбидом вольфрама отличается низкой растворимостью в кобальте и железе. Карбид титана в меньшей степени склонен к диффузии и поэтому даже при высоких температурах затрудняется его сваривание со стальной движущейся стружкой. В этой связи формирование на поверхности карбидовольфрамовых твердых сплавов карбидов титана TiC – основы твердых сплавов группы ТК – позволит повысить скорость резания при механической обработке.

Возможности упрочнения поверхности твердых сплавов группы ВК от электровзрыва проводников могут быть увеличены путем размещения в область взрыва порошков тугоплавких соединений (карбидов, силицидов, боридов и т.д.), которые переносятся плазменной струей на облучаемую поверхность. В этой связи в рамках настоящей работы было проведено дополнительное упрочнение поверхностного слоя твердого сплава ВК10КС за счет размещения к проводнику в область взрыва порошка бора. Использовался порошок аморфного бора марки А, размеры частиц которого составляли 5 мкм. Масса порошка аморфного бора выбиралась из расчета 60 мг на 15 см² обрабатываемой поверхности.

Выбор бора основывается на том, что он образует высокотемпературные бориды с высокими значениями твердости. В работе [9] показано увеличение в 12,7 раз стойкости твердосплавных пластин с покрытиями на основе бора при резании

сталей марок 20, У8А, ШХ15, 40Х. В работах [7, 8, 11] на основании исследований, проведенных на твердом сплаве WC – 20 % Co, авторами показано, что большое количество активных атомов бора, выделяющихся из содержащего бор агента (B₄C), размещенного на поверхности чистой заготовки, диффундирует в Co-фазу заготовки и приводит к образованию содержащего бор соединения W₂Co₂₁B₆ в дополнение к образованию содержащих бор соединений на поверхности заготовки. Все это приводит к повышению твердости и прочностных свойств сплава.

Облучение поверхности твердого сплава с учетом результатов работы [12] проводилось в высокоэнергетическом режиме при интенсивности воздействия 6,0 ГВт/м² (диаметр внутреннего электрода $d = 15$ мм; диаметр канала сопла $d_0 = 10$ мм; расстояние облучаемой поверхности от среза сопла $x = 20$ мм; величина зарядного напряжения $U = 2,3$ кВ). Такой режим обеспечивал оплавление поверхности и интенсивное конвективное перемешивание расплава из-за неоднородного давления, оказываемого плазменной струей на облучаемую поверхность.

Сканирующая электронная микроскопия поперечного шлифа твердосплавной пластины из сплава ВК10КС показала (рис. 1), что при обработке электровзрывом титановой фольги с бором образуется упрочненный плохо травящийся поверхностный слой толщиной 10 мкм с химическим составом 4,65 % В, 16,35 % Ti, 74,9 % W, 4,1 % С, плавно переходящий в основу без образования микротрещин. В связи с

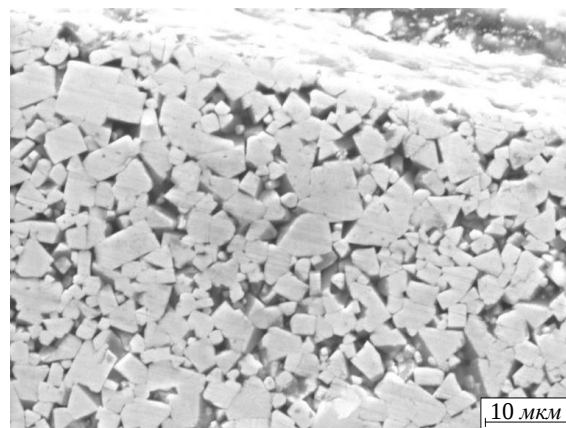


Рис. 1. Микроструктура сплава ВК10КС после электровзрывного легирования титаном и бором

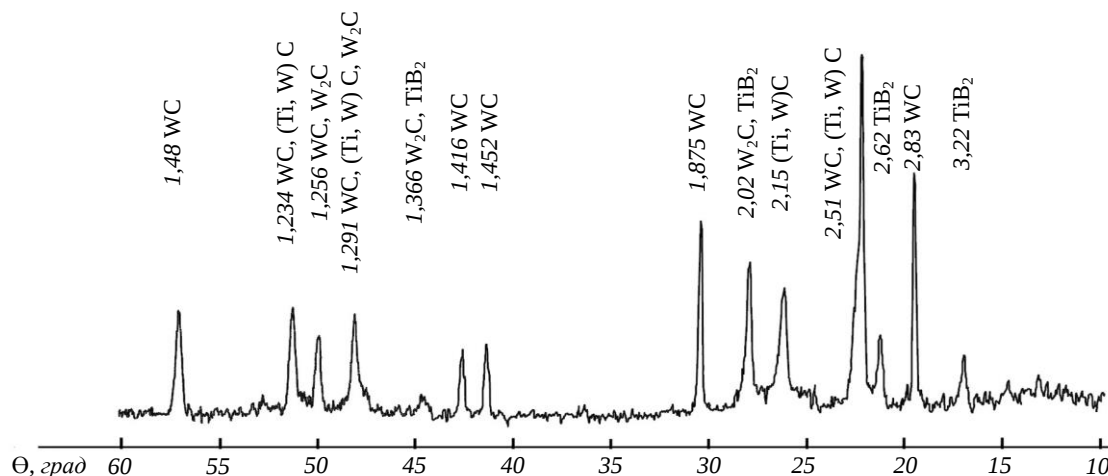


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы сплава BK10KC после электровзрывного легирования титана с бором

трудностью определения количественного содержания бора на обработанной поверхности методами растровой электронной микроскопии и Оже-электронной спектроскопии (Оже-спектры бора и вольфрама совпадают) в настоящей работе наличие бора определяли с помощью кварцевого спектрографа ИСП-30. Экспозиции снимали на репродукционные штриховые фотопластинки ПФРШ-0,1.

Рентгенографические исследования показали, что обработка поверхности сплава BK10KC с использованием электровзрыва титановой фольги с бором (рис. 2) приводит к кристаллизации в поверхностном слое карбида вольфрама W_2C (20 %), карбида $(Ti, W)C$ (30 %) и диборида титана TiB_2 (15 %), а также монокарбида вольфрама WC (35 %). Вновь образующиеся бориды и карбиды характеризуются более высокой твердостью, чем карбид вольфрама WC [13].

Растровой электронной микроскопией установлено дополнительное легирование кобальтовой связующей в приповерхностном слое вольфрамом в количестве 26,2 % (по сравнению с исходным содержанием 10,37 %), а также титаном в количестве 0,18 %. Согласно данным работы [1] концентрация вольфрама в кобальте примерно в 30 раз превышает концентрацию титана, что не противоречит данным диаграммы $Co - Ti$ [14]. Идентифицировать углерод и бор с помощью растровой электронной микроскопии не представляется возможным, поскольку они являются легкими элементами, хотя очевидно, что углерод и бор диффундируют в кобальтовую связующую.

Авторами работ [7, 8, 11], проводившими борирование твердого сплава $WC - 20\% Co$, показано, что помимо формирований, содержащих соединений бора на поверхности сплава, большое количество активных атомов бора диффундирует в Co -

фазу и приводит к образованию соединения $W_2Co_{21}B_6$.

Согласно данным работы [15] с повышением содержания легирующих элементов в кобальтовой связке растет ее твердость, а также увеличиваются предел прочности при растяжении и предел текучести. По мнению авторов работы [1] борсодержащие фазы, образующиеся в твердых сплавах после борирования, позволяют сохранять устойчивость этих сплавов в течение длительной эксплуатации при повышенных температурах.

Наноиндентирование твердого сплава BK10KC после импульсной плазменной обработки показало увеличение поверхностной твердости, измеренной со стороны облученной поверхности, до 27500 МПа. Высокие значения нанотвердости при электровзрыве титановой фольги с бором связано с формированием TiB_2 , W_2C , $(Ti, W)C$. При этом полученные значения этого показателя превосходят нанотвердость образцов в исходном состоянии в 3,0 раза.

Трибологические испытания образцов после электровзрывного легирования проводили с помощью высокотемпературного трибометра «PC-Operated High Temperature Tribometer» при комнатной температуре. Износ образцов определяли путем измерения глубины и площади трека после испытаний, образованного в результате действия неподвижного алмазного индентора на вращающийся образец при нагрузке 3 Н, числе оборотов 4000, линейной скорости движения 2,5 см/с. Для сравнения аналогичные испытания проводили на исходных образцах при таких же параметрах.

Глубина трека износа исходного образца BK10KC составляет 58 мкм, а после импульсной обработки титаном с бором – 2,42 мкм.

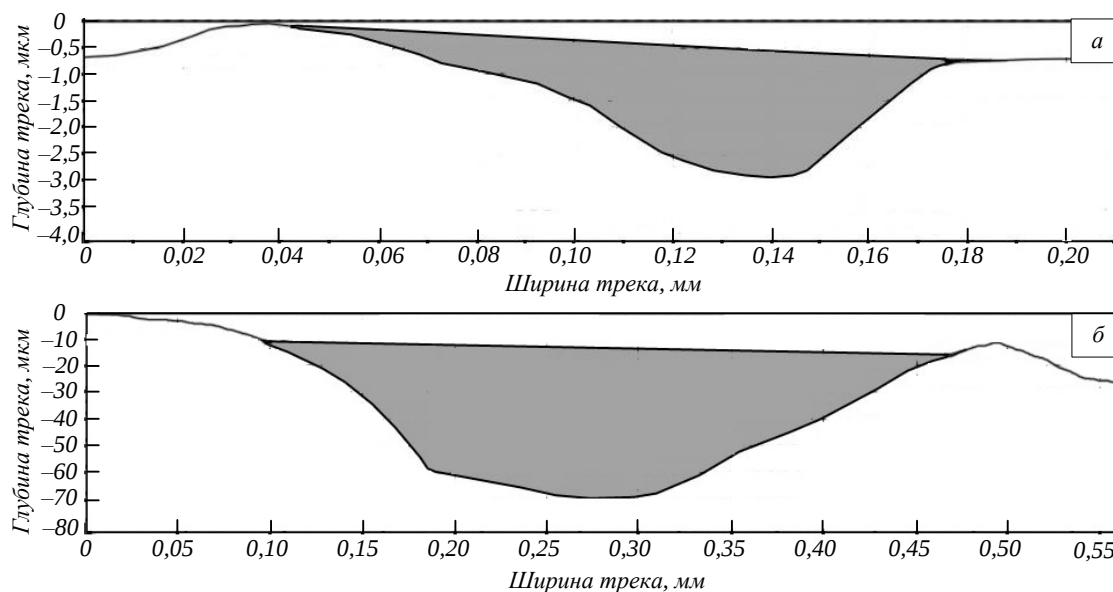


Рис. 3. Профиль и площадь (выделена) трека износа сплава ВК10КС:
а – после электровзрывного легирования титана с бором;
б – после спекания (исходный образец)

Площадь трека у исходного образца составляет 12921 мкм^2 , а после электровзрывного легирования бором совместно с титановой фольгой – 155 мкм^2 (рис. 3).

Коэффициент трения (μ) на стадии приработки образцов, обработанных электровзрывом бора с титаном, устанавливается на значении 0,1 по сравнению с коэффициентом трения образца в исходном состоянии $\mu = 0,41$ (рис. 4).

Выводы. Экспериментально установлено, что обработка твердого сплава ВК10КС электровзрывом титановой фольги с бором в высокоэнергетическом режиме приводит к формированию упрочненного слоя нанотвердостью 27500 МПа толщиной 10 мкм с образованием высокотвердых карбидов (Ti, W)C, W₂C и борида TiB₂. С увеличением поверхностной твердости возрастает износостойкость и уменьшается коэффициент трения до значений 0,1 по сравнению с исходным 0,41.

Автор благодарит д.т.н., профессора кафедры физики им. В.М. Финкеля Будовских Е.А. за оказание помощи в проведении эксперимента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Панов В.С., Чувиллин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСиС, 2004. – 464 с.

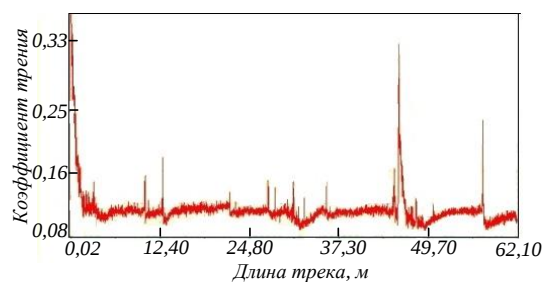


Рис. 4. Фрагмент интерфейса программы для определения коэффициента трения сплава ВК10КС после обработки электровзрывом бора и титана

2. Осколкова Т.Н. Wear resistant coating on hard alloy // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol. 788. P. 281 – 285.
3. Осколкова Т.Н. Карбидовольфрамовый твердый сплав с износостойким покрытием // Известия Самарского научного центра РАН. 2013. Том 15, № 4(2). С. 473 – 475.
4. Осколкова Т.Н. Improving the wear resistance tungsten-carbide hard alloys // Steel in Translation. 2015. Vol. 45. № 5. P. 318 – 321.
5. Тарбоков В.А., Ремнёв Г.Е., Кузнецов П.В. Модифицирование твердосплавных пластин на основе карбида вольфрама мощным импульсным ионным пучком // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 3. С. 11 – 17.

6. Тюрин Ю.Н., Кульков С.Н., Колесниченко О.В. и др. Импульсно-плазменное модифицирование поверхности изделия из сплава WC + 20 % Co // Физическая инженерия поверхности. 2009. Т. 7. № 3. С. 262 – 267.
7. Shourong L., Jianmin H., Liang C., Juntong S. Dynamic roentgenophased analysis of hard-facing alloy's WC-Co boronizing with rare-earth metals // Zhongguo xituxuebao. J. Chin. Rare Earth Soc. 2002. Vol. 20. № 1. P. 26 – 29.
8. Shourong L., Jianmin H., Liang C., Juntong S. Mechanism of hard-facing alloy's WC-Co boronizing with rare-earth metals // Xiyu jinshu cailiao yu gongcheng. Rare Metal. Mater. and Eng. 2003. Vol. 32. № 4. P. 305 – 308.
9. Хижняк В.Г., Долгих В.Ю., Король В.И. и др. Строение и некоторые свойства диффузионных покрытий титана, ванадия, хрома и бора на твердых сплавах // Научные вести национ. техн. ун-та Украины «Киевский политехнический институт». 2002. № 1. С. 74 – 79.
10. Вережак А.С., Вережак А.А. Повышение эффективности инструмента путем управления составом, структурой и свойствами покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005. № 9. С. 9 – 18.
11. Shourong L., Jianmin H., Liang C., Juntong S. Phase analysis of cemented carbide WC-Co boronized with yttrium // J. Chin. Rare Earths Soc. 2002. Vol. 40. № 4. P. 287 – 290.
12. Oskolkova T.N., Budovskikh E.A. Pulse plasma treatment of the surface of alloy VK10KS // Metal Science and Heat Treatment. 2012. Vol. 53. № 11-12. P. 608 – 610.
13. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х томах / Под общ. ред. И.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
15. Лощак М.Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. – Киев: Наукова Думка, 1984. – 328 с.

© 2016 г. Т.Н. Осолкова

Поступила 20 апреля 2016 г.

УДК 621.791:624

Н.А. Козырев, Ю.В. Бендре, В.Ф. Горюшкин, В.М. Шурупов, О.Е. Козырева

Сибирский государственный индустриальный университет

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ WO₃ УГЛЕРОДОМ

Рациональное использование вольфрама является особенно актуальным в связи с его высокой стоимостью, дефицитностью и большими затратами при получении. Широкое распространение для наплавки сталей, обладающих наивысшей износостойкостью, получили порошковые проволоки с вольфрамом, в которых в качестве наполнителей используется восстановленный вольфрам в виде ферросплавов, лигатур и металлического порошка различной степени чистоты [1]. Кроме того, для придания определенных служебных свойств мож-

но использовать силициды, бориды, карбиды и другие соединения вольфрама. В проволоках используются карбиды вольфрама W₂C и WC [2].

Для практического применения представляет интерес технология наплавки порошковой проволокой, в которой в качестве наполнителя используются оксид вольфрама и углеродсодержащий восстановитель. При этом предположительно при прямом восстановлении возможно как получение вольфрама, так и его карбидов, поскольку восстановительная способность углерода при температурах сварочной дуги значительна.

В настоящей работе проведена термодинамическая оценка вероятности протекания следующих реакций:

* Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части Государственного задания Минобрнауки РФ № 11.1531.2014/к.