

Востриков Я. А.
Ya. A. Vostrikov

ФОРМИРОВАНИЕ НА ТВЁРДОМ СПЛАВЕ ЖАРОСТОЙКОГО И ИЗНОСОСТОЙКОГО ОДНОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ АНОДНЫМ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ И КРЕМНИЯ

CREATING A HEAT-RESISTANT AND WEAR-RESISTANT SINGLE-LAYER COATING ON THE CARBIDE ANODE MATERIALS BASED ON ZIRCONIUM AND SILICON

Востриков Ярослав Алексеевич – преподаватель кафедры «Транспортно-технологические комплексы» Дальневосточного государственного университета путей сообщения (Россия, Хабаровск); тел. 8(4212)407-656. E-mail: ya-vostrikov@mail.ru.

Vostrikov Yaroslav Alekseevich – Teacher, Department of Transport and Technological Complexes, Far East State Railway University (Russia, Khabarovsk); tel. 8(4212)407-656. E-mail: ya-vostrikov@mail.ru.

Аннотация. В работе показано оптимальное время формирования покрытия анодным материалом на основе циркония и кремния. Приведено исследование структуры и состава покрытия, полученного за это время в сравнении со структурой покрытия, полученного за большее, чем оптимальное, время, но не дошедшее до порога хрупкого разрушения. Приведённые микроструктуры покрытий показали сравнительно малое наличие дефектов в поверхностном слое, полученном за оптимальное время. Исследование состава этого покрытия подтвердило перенос и диффузию анодного материала в подложку из твёрдого сплава. Исследование жаростойкости материалов с покрытием, отличающихся длительностью его формирования, показало сравнительно высокую стойкость к химическому окислению на воздухе материала с покрытием, сформированным за установленное в работе оптимальное время. В заключение приводится сравнительный анализ жаростойкости сплава без покрытия и сплава с покрытием, последний показал повышение жаростойкости в 7 раз.

Summary. The article shows the optimal time of coating formation with an anodic material based on zirconium and silicon. A comparison is shown of two microstructures of hard alloys with a coating obtained for an optimal time and for a time exceeding the optimum, but not reaching the threshold of brittle fracture. The given microstructure of the coatings showed a relatively small presence of defects in the surface layer obtained in the optimal time. Studies of the composition of this coating confirmed the transfer and diffusion of the anode material into the carbide substrate. The study of the heat resistance of coated materials, characterized by the duration of its formation, showed a relatively high resistance to chemical oxidation in air of a coated material formed during the optimal time set in the work. In conclusion, the article provides a comparative analysis of the alloy heat resistance of uncoated and coated alloy, the latter showed an increased heat resistance of 7 times.

Ключевые слова: минеральное сырьё, массоперенос, электроискровое легирование, жаростойкость, твёрдый сплав, защитное покрытие, цирконий, износостойкость.

Key words: mineral raw materials, mass transfer, electrospark alloying, heat resistance, hard alloy, protective coating, zirconium, wear resistance.

УДК 621.793

Введение

Вольфрамсодержащие твёрдые сплавы обладают уникальными физико-механическими свойствами, что делает их привлекательными для использования в качестве инструментального материала для обработки композитных материалов на основе полимерной связки. Однако существует проблема их быстрого износа и, как следствие, сокращения срока службы с повышением температуры в зоне резания [10, 9]. Например, при обработке полимерных материалов происходит значительный перегрев режущей части. В процессе механической обработки полимерных материалов, например стеклопластика, распределение теплоты неравномерно. Меньшая часть теплоты

(10 %) распределяется между стружкой и обрабатываемой деталью, а оставшиеся 90 % теплоты переходят в режущую часть инструмента, что приводит к снижению износостойкости и быстрому выходу из строя инструмента. Быстрый износ режущей части заключается в окислительном и усталостном разрушении рабочих поверхностей резца при достижении температуры более 740...800 °С [5]. Экспериментально установлено, что окисление твёрдых сплавов до температуры 650 °С незначительно, а затем интенсивно возрастает [3].

Наука и практика располагают многочисленными методами формирования покрытия на поверхности твёрдых сплавов. Покрытия, сформированные на поверхности твёрдых сплавов, предназначены для продления срока службы твёрдосплавного инструмента за счёт повышения его износостойкости к трению и химическому окислению. Анализ основных методов показал, что в условиях мелкосерийного и индивидуального производства представляет интерес использование метода электроискрового легирования (ЭИЛ), в особенности для Дальневосточного региона, в условиях гибкого, переналаживаемого, многономенклатурного, единичного производства [2].

Методика и материалы

Объектом исследования являлся твёрдый сплав марки ВК8 (92 % WC и 8 % Co). Данный сплав используется в различных режущих инструментах, в том числе для обработки полимерных материалов, таких как стеклопластик. В качестве анода для формирования покрытия использовали электродный материал на основе циркония и кремния, полученный из циркониевого концентрата Алгаминского месторождения Дальневосточного региона в лаборатории кафедры «Подвижной состав железных дорог» ДВГУПС методом электродугового переплава. Получение электродного материала на основе циркония и кремния происходит в дуговой двухфазной электропечи, в футерованном графитовом тигле путём смешивания 60...65 % цирконового концентрата, имеющего в своём составе пассивирующие элементы в виде циркония и кремния, 15...20 % чистого фтороцирконата кальция и 15...20 % чистого флюорита, полученную смесь переводят в твёрдо-жидкое состояние разогревом до 1160...1190 °С с образованием расплавленных фторидов и оксидных твёрдых растворов. Затем полученные расплавленные фториды и оксидные твёрдые растворы в течение 15...20 мин подвергают активированию током с напряжением 42...50 В с образованием нестабильного твёрдого электролита на основе оксидов циркония и кремния с содержанием фтороцирконата и фторида кальция по границам зёрен. Далее упомянутый электролит подвергают медленному охлаждению до образования монолитного состояния, после чего охлаждённый слиток нарезают на прямоугольные части размером 13×5×5 (Д×Ш×В) [8; 1]. Цирконий и кремний при соединении с углеродом образуют карбиды, которые в электродном материале способствуют повышению износостойкости, стойкости к химическому окислению, а высокая температуропроводность, по сравнению с защищаемыми твёрдыми сплавами, наиболее вероятно способствует интенсивному теплоотводу из зоны резания [4].

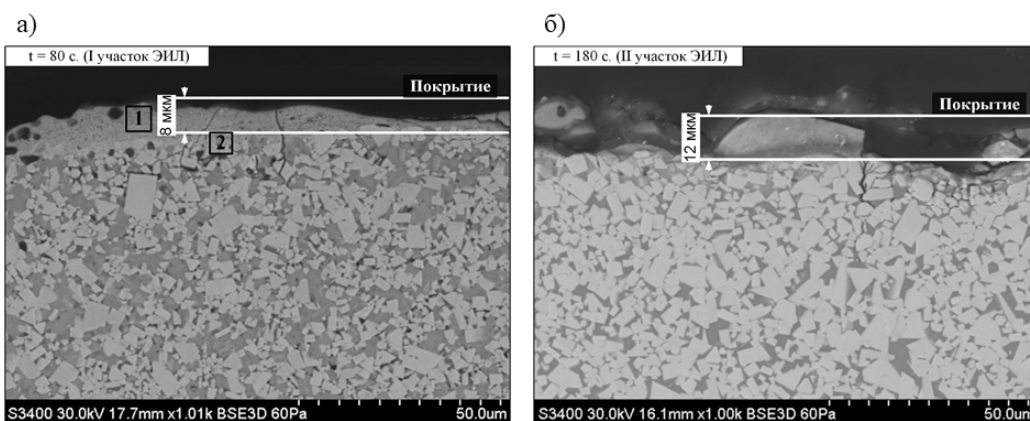
Покрытие формировали на установке ЭИЛ – «Элитрон-14А» с частотой работы 400 Гц. Для оценки формирования сплошного покрытия использовали гравиметрический прибор Excellence XS Mettler Toledo с погрешностью измерения до 0,1 %, цена деления 0,1 мг; для металлографических исследований использовали микроскоп ЕС МЕТАМ РВ-22, исследование состава покрытия проводилось на следующих установках: сканирующий электронный микроскоп EVO 50 XVP (элементный анализ); дифрактометр рентгеновский D8 ADVANCE (фазовый анализ). Исследование жаростойкости проводили на приборе «Derivatograph Q-1000» по ГОСТ 6130-71, исследование износостойкости – на машине трения скольжения ИИ5018 и на приборе микроабразивного износа CALOTEST CSM.

Результаты и обсуждение

При проведении исследований формирования покрытия на твёрдом сплаве ВК8 электродом на основе кремния и циркония установлено, что массоперенос заметно замедлялся на первой минуте формирования покрытия. Такое явление связано с охрупчиванием легированного слоя. Предположительно, это связано с накоплением напряжений в поверхностном слое и с образованием оксидов, что влияет на его постоянную деструкцию, а также оксиды препятствуют прохождению тока и замедляют процесс переноса материала. В связи с этим установлено два этапа, влияющих

на массоперенос. Первый этап – формирование легированного слоя за счёт перемешивания материалов анода и основы, этап характеризуется положительными значениями массопереноса материала. Второй этап – формирование легированного слоя за счёт перемешивания вторичных структур анода (сформированных на первом этапе) и основы, этап характеризуется моментом появления первого отрицательного значения массы упрочняемого материала из разницы с предыдущим измерением, что объясняется разрушением легированного слоя из-за накопленных напряжений. Установлено, что период формирования легированного слоя с максимальной сплошностью и минимальным количеством дефектов на твёрдом сплаве ВК8 при формировании покрытия электродом из циркониевого сплава длится 80 с. С увеличением времени легирования возрастает количество дефектов, заключающихся в изменении шероховатости, структуры и наличии пор. Данные дефекты снижают эффективность формирования слоя и ухудшают сплошность покрытия. Установлено, что в течение 80 с формируется легированный слой со сплошной поверхностью, на которой присутствуют незначительные дефекты. Это подтверждают исследования структуры и состава сплава с покрытием, полученные на первом и втором этапах формирования покрытия (см. рис. 1).

Исследование структуры покрытия на основе Zr и Si, полученного при разной длительности электроискрового легирования



Элементный состав участков измененного поверхностного слоя, полученного за 1 минуту электроискрового легирования сплава ВК8 электродом на основе Zr и Si							
номер точки	содержание элементов ат. %						
	C	O	Si	Fe	Co	Zr	W
точка 1	24,54	12,88	16,16	1,67	7,77	2,53	33,28
точка 2	24,1	22,06	11,31	1,69	6,64	0,67	32,66

Рис. 1. Микроструктура поперечного шлифа подложки ВК8, $\times 1000$:
 а – время формирования покрытия = 1 мин 20 с на 1 см^2 ;
 б – время формирования покрытия = 3 мин на 1 см^2

На рис. 1 показана микроструктура поперечного шлифа твёрдого сплава ВК8 с покрытием из электрода на основе циркония и кремния. Данный рисунок демонстрирует влияние времени электроискрового легирования твёрдого сплава на образование дефектов в формируемом покрытии. При этом результаты исследования совпадают с исследованиями механизма массопереноса на стали другими авторами [6; 7]. В работах указанных авторов приводились данные, что длительное время легирования металлической поверхности способствует увеличению толщины покрытия и влияет на увеличении количества дефектов в покрытии.

Электроискровое легирование твёрдых сплавов имеет особенность в виде формирования покрытия только из основы твёрдого сплава, без участия анода. В таком случае полученный слой имеет мелкокристаллическую структуру, не поддающуюся травлению. Для установления перехода легирующих элементов от анода к катоду проводился элементный анализ полученного покрытия.

Результаты элементного анализа представлены на рис. 1 и показывают переход легирующих элементов от анода к катоду. На основе полученных данных предполагается наличие карбидов кремния, железа, циркония и вольфрама в легированном слое. Перечисленные карбиды обладают высокой жаростойкостью (кроме карбида вольфрама), твёрдостью и износостойкостью по сравнению с основной твёрдой сплавом.

Далее проводилось исследование жаростойкости твёрдого сплава ВК8 с покрытием, сформированным на первом этапе электроискрового легирования (за 80 с) и на втором этапе (за 180 с), результаты исследования приведены на рис. 2.

Исследование жаростойкости покрытия на основе Zr и Si, полученного при разной длительности электроискрового легирования

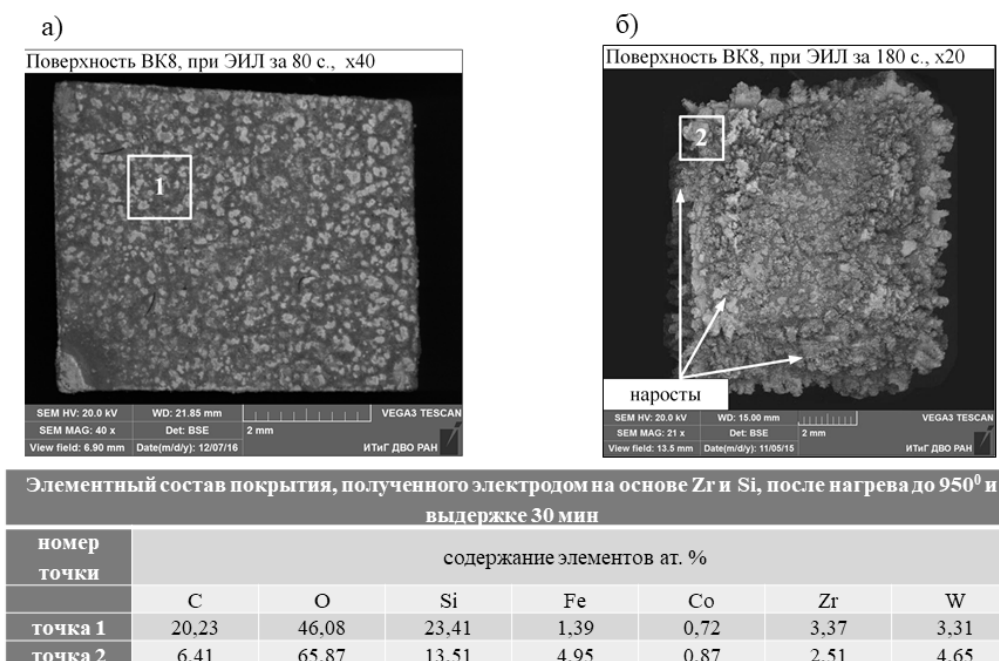


Рис. 2. Макроструктура легированного слоя сплава ВК8 после нагрева до 950 °С:
 а – время формирования покрытия = 1 мин 20 с на 1см²;
 б – время формирования покрытия = 3 мин на 1см²

Установлено, что на легированном слое, сформированном за 80 с, дефекты в виде наростов не обнаружены (см. рис. 2, а). Однако на поверхности твёрдого сплава с защитным покрытием, сформированным за 180 с, на местах дефектов легированного слоя образовались наросты высотой 500...700 мкм, что делает такой сплав непригодным для дальнейшей эксплуатации. Данные наросты образуются вследствие активного взаимодействия кислорода с вольфрамом и кобальтом. Наиболее вероятно элементный анализ поверхности сплавов после нагрева указывает на формирование следующих оксидов: SiO₂, FeO, CoO, ZrO₂, WO₃. Элементный анализ точки 2 на рис. 2, б позволяет предположить, что наиболее вероятный состав образованных наростов – это хрупкие оксиды в виде соединений WO₃ и CoWO₄.

Далее проводился сравнительный анализ жаростойкости твёрдого сплава ВК8 с покрытием, сформированным электродом из циркония и кремния, и без покрытия. Результаты термогравиметрического анализа сплавов представлены на рис. 3. Формирование покрытия на сплаве ВК8 проводилось в течение 80 с, что соответствует первому этапу электроискрового легирования этого сплава.

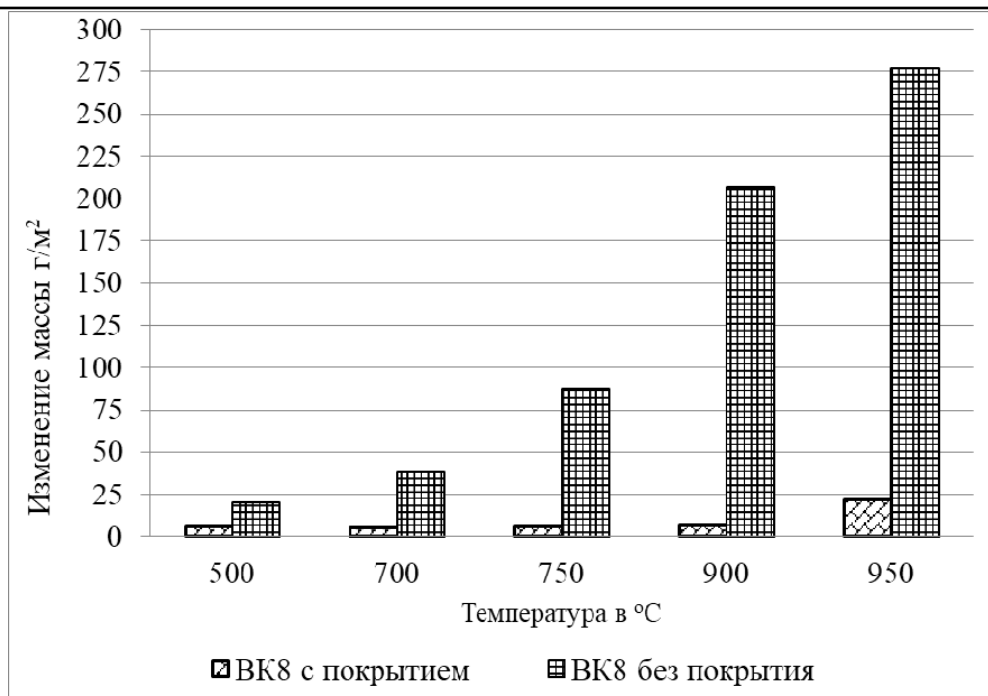


Рис. 3. Окисление твёрдых сплавов с покрытием и без покрытия при нагреве до 950 °C

Анализ исследований показал, что после нагрева до температуры 950 °C и выдержки 30 мин прирост массы сплава VK8 с покрытием составил 22 г/м², в то время как прирост массы сплава без покрытия составил 275 г/м². Дополнительные исследования показали, что при формировании покрытия на твёрдых сплавах марок ТК и ВК цирконийсодержащим электродом жаростойкость повышается в восемь раз у сплава марки Т5К10, в шесть раз у сплава марки ВК8 и в пять раз у сплава марки ВК15.

Помимо стойкости к химическому окислению на воздухе, важным свойством покрытия является износостойкость, т.к. при обработке стеклопластика преобладает абразивный износ режущего инструмента. К тому же у всех сплавов после электроискрового легирования цирконийсодержащим электродом повысилась микротвёрдость, что связано с воздействием импульсных и механических нагрузок во время искрового разряда. Микротвёрдость сплава ВК3 повысилась на 279 единиц (Hv), сплава ВК15 – на 159 единиц (Hv), при этом у остальных вольфрамсодержащих твёрдых сплавов (ВК8, Т5К10, Т15К6) она повысилась в среднем на 30...80 Hv. Также на повышение микротвёрдости повлияло образование карбидов. В связи с этим проводилось исследование износостойкости сплава ВК8 с покрытием и без покрытия. Показатель износостойкости при сухом трении контртела о материал с защитным покрытием по сравнению с трением контртела о материал без защитного покрытия оценивался по потере 1 г массы на 1 см². При трении контртела из закалённой стали о твёрдый сплав ВК8 без защитного покрытия потеря массы сплава составила 7 г/см², для сплава с защитным покрытием из электрода на основе Zr и Si потеря массы составила 5 г/см². При трении контртела о твёрдый сплав ВК8 без защитного покрытия диаметр отпечатка составил 550 мкм. При трении контртела о сплав с защитным однослойным покрытием из электрода на основе сплава Zr и Si диаметр отпечатка для сплава ВК8 составил 193 мкм. Таким образом, установлено, что покрытие, сформированное электродом, содержащим Zr, повышает стойкость к абразивному износу подложки в 3 раза для сплава ВК8.

Заключение

Использование цирконийсодержащего электрода, полученного из минерального сырья Дальневосточного региона, для формирования защитного покрытия на твёрдых сплавах марок ВК и ТК повышает жаростойкость в 7 раз, микротвёрдость на 18 % по сравнению с аналогичной подложкой без защитного покрытия, увеличивает износостойкость твёрдого сплава с покрытием в

2...3 раза в зависимости от вида износа (сухое трение или абразивный износ). Этого удалось достичь за счёт формирования в защитном покрытии карбидов и оксидов циркония (ZrO_2 , ZrC) и кремния (SiO_2 , SiC).

ЛИТЕРАТУРА

1. Верхотуров, А. Д. К вопросу о критерии эффективности процесса электроискрового легирования металлических поверхностей / А. Д. Верхотуров, Л. А. Коневцов, И. А. Астапов // Вестник АмГУ. – 2007. – № 39. – С. 6-9.
2. Золотых, Б. Н. О роли механических факторов в процессе эрозии в импульсном разряде / Б. Н. Золотых, И. П. Коробова, Э. М. Стрыгин. – М.: Наука, 1966. – С. 63-73.
3. Востриков, Я. А. К вопросу повышения жаростойкости твёрдых сплавов / Я. А. Востриков // Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке: труды Всерос. науч-практ. конф. творческой молодёжи с международным участием. В 2 т. Т. 1 / под ред. С. А. Кудрявцева. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2015. – С. 22-28.
4. Коневцов, Л. А. Повышение работоспособности режущего инструмента из вольфрамсодержащих твёрдых сплавов электроискровым легированием металлами и боридами: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / Коневцов Леонид Алексеевич. – Комсомольск-на-Амуре, 2009. – 154 с.
5. Липатов, А. А. Характер распределения температуры по длине контакта обрабатываемого материала с площадкой износа задней поверхности инструмента при точении аустенитной стали / А. А. Липатов // Известия ВолгГТУ. – 2014. – № 21 (148). – С. 24-26.
6. Минералогическая материология – основа получения материала с использованием минерального сырья. Mineralogical materialogy is the basis of obtaining of material using mineral raw material / А. Д. Верхотуров, Б. А. Воронов, А. И. Евстигнеев, Л. А. Коневцов; Институт водных и экологических проблем ДВО РАН (Хабаровск) // Проблемы комплексного освоения георесурсов: материалы IV Всерос. науч. конф. с участием иностр. учёных, Хабаровск, Россия, 27-29 сент. 2011 г. – Хабаровск, 2011. – Т. 2. – С. 78-85.
7. Мостовой, В. М. К вопросу о сущности процессов при скоростном резании стали / В. М. Мостовой // Известия Томского, Ордена трудового красного знамени, политехнического института им. Кирова. – 1954. – Т. 75. – С. 122-132.
8. Повышение жаростойкости и износостойкости ВТС методом ЭИЛ / Я. А. Востриков, А. С. Бурков, А. А. Рыбалкин, Н. С. Коновалова // Учёные записки Комсомольского-на-Амуре гос. техн. ун-та. Науки о природе и технике. – 2017. – № II-1(30). – С. 90-99.
9. Пат. № 2564646 Российская Федерация, МПК С 23 С 10/52, С 23 С 24/10. Способ диффузионного нанесения защитного покрытия из сплава циркония и кремния на поверхность стальных изделий / Е. М. Баранов, Д. Г. Перваков, Я. А. Востриков; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения» (ДВГУПС) № 2014113372/02; заявл. 04.04.2014; опубл. 10.10.2015. Бюл. № 28. – 10 с.
10. Пат. № 2638868 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/14 (2006.01), С 22 В 9/20 (2006.01). Установка для электродугового получения циркония / Я. А. Востриков, Е. М. Баранов; патентообладатель ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения» (ДВГУПС) № 2016125006; заявл. 22.06.2016; опубл. 18.12.2017. Бюл. № 35. – 10 с.