



Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Температуры окисления инструментальных вольфрамокобальтовых твердых сплавов

Игорь Ефимович^{a, *}, Иван Золотухин^b

Тюменский индустриальный университет, ул. Володарского, 38, г. Тюмень, 625000, Россия

^a <https://orcid.org/0000-0002-9060-4988>, egor_kosin@mail.ru; ^b <https://orcid.org/0000-0002-1517-9117>, zolutuhinis@tyuiu.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 669.018.25:[536.413.2+620.193]

История статьи:

Поступила: 29 января 2024
Рецензирование: 26 февраля 2024
Принята к печати: 20 марта 2024
Доступно онлайн: 15 июня 2024

Ключевые слова:

Высокие температуры
Высокотемпературное окисление
Вольфрамокобальтовые сплавы
Твердые сплавы группы ВК
Дилатометрия
Тепловое расширение
Температура окисления
Газовая коррозия
Химическое разрушение

АННОТАЦИЯ

Введение. Изделия, содержащие вольфрамокобальтовые твердые сплавы, широко используются в различных отраслях промышленности. Зачастую они работают при повышенной температуре, при которой, как отмечается в литературных источниках, наблюдается подверженность твердых сплавов сильному окислению в воздушной среде. Однако нет достаточно точных значений температур окисления, а также не установлены зависимости этих температур и скорости окисления твердых сплавов от концентрации кобальта при широком ее варьировании. **Предметом исследования** является процесс окисления вольфрамокобальтовых твердых сплавов с различным содержанием кобальтовой фазы по массе в диапазоне 3–20 %. **Методы.** Исследование динамики роста оксидных образований проводилось в воздушной среде. Образцы одинаковой длины нагревались до температуры 850 °С и охлаждались с одинаковой скоростью в печи дилатометра Netzsch 402 РС с толкателем при одновременной регистрации их абсолютного удлинения. Скорость окисления образца определялась косвенно по разнице его длины до нагрева и после остывания. Значения температур окисления определялись путем математического анализа графиков зависимости абсолютного удлинения образцов от температуры. **Результаты и обсуждение.** Получены экспериментальные зависимости абсолютного удлинения образцов вольфрамокобальтовых твердых сплавов от температуры в диапазоне от 20 до 850 °С, а для сплава с 8 % кобальта – до 1150 °С. Установлено, что скорость окисления вольфрамокобальтовых твердых сплавов линейно возрастает с увеличением концентрации карбидов вольфрама (уменьшается с увеличением концентрации кобальта). При нагреве выявлены две характерные температуры: начала окисления (631 ± 4 °С) и перехода к активному окислению (804 ± 11 °С). Установленные температуры одинаковы для различных соотношений концентраций карбидов вольфрама и кобальта. **Применение.** Результаты могут быть использованы при выборе температурных режимов работы изделий, изготовленных из вольфрамокобальтовых твердых сплавов.

Для цитирования: Ефимович И.А., Золотухин И.С. Температуры окисления инструментальных вольфрамокобальтовых твердых сплавов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2024. – Т. 26, № 2. – С. 199–211. – DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.2-199-211.

Введение

Инструментальные вольфрамокобальтовые твердые сплавы широко используются в различных отраслях промышленности. Изделия, содержащие эти сплавы, часто работают при высоких температурах, что обуславливает актуальность исследования их работоспособности при этих условиях. У большинства материалов значительно изменяются свойства с повышением темпе-

ратуры, и особую роль играет рост химической активности, в частности, при взаимодействии с кислородом воздуха. Факт высокотемпературного окисления твердых сплавов подтверждается рядом исследователей.

До температуры 600...650 °С окисление твердых сплавов слабо выражено [1–3], незначительно окисляется только кобальт [4]. В диапазоне температур 650...800 °С происходит резкое увеличение скорости окисления, что подтверждается изгибом графиков [3, 5–8], полученных термогравиметрическим методом (ТГА). При температурах выше 800 °С начинается интенсивное окисление. Чем больше время температурного воздействия (даже при постоянной

*Адрес для переписки

Ефимович Игорь Аркадьевич, к.т.н., доцент
Тюменский индустриальный университет,
ул. Володарского, 38,
625000, г. Тюмень, Россия
Тел.: 8 (3452) 50-49-15, e-mail: egor_kosin@mail.ru

температуре), тем больше толщина оксидного слоя, что подтверждается всеми исследователями. Это приводит к значительному увеличению размеров образца [3, 9, 10], которое обусловлено пористостью оксидных образований, благоприятствующей беспрепятственному доступу кислорода. Окисление происходит не только при длительном изотермическом процессе [11, 12], но и при кратковременном воздействии лазерного излучения [13].

В работе [14] отмечается, что при увеличении температуры растет скорость окисления, однако в исследовании [15] выявлена локальная инверсия в динамике окисления в диапазоне температур 528...630 °С. Скорость окисления возрастает также и при увеличении скорости нагрева [1, 5], что подтверждается смещением графиков зависимости массы образца от температуры. Однако это может быть связано с особенностями проведения эксперимента.

В работе [6] отмечается, что в диапазоне температур до 650 °С наблюдается линейный закон окисления (зависимость увеличения массы образца от температуры), а после 800 °С – квазипараболический. Иначе говоря, скорость окисления при повышении температуры более 800 °С растет линейно.

Увеличение концентрации кислорода [1, 12] и скорости потока воздушной среды ускоряют окисление [1], но при больших скоростях потока из-за охлаждения образца это влияние ослабевает.

Последние исследования показывают, что вольфрамокобальтовые твердые сплавы при нагреве испытывают несколько стадий окисления [16]: крайне слабо выраженное окисление кобальта и карбидов (до 600 °С), начало окисления (выше 600 °С) кобальта (CoO , Co_3O_4), одновременное окисление кобальта и карбидов (выше 700 °С) с образованием оксидов вольфрама (WO_2 , WO_3) и двойных оксидов вольфрама и кобальта (CoWO_4) [1, 7, 16]. Похожая картина наблюдается не только для спеченных материалов, но и для смеси порошков [17]. В ряде работ отмечено, что твердые сплавы с большей концентрацией кобальта окисляются медленнее, чем с меньшей [1, 18, 19].

В работе [7] выявлено, что твердость вольфрамокобальтового твердого сплава с 10 % кобальта с особо мелким зерном значительно падает при окислении. Однако твердость по Виккерсу

очищенной от оксидов поверхности после остывания может либо не меняться, либо даже увеличиваться [20]. При окислении прочность на изгиб твердых сплавов уменьшается [12, 21, 22], что во многом обусловлено деградацией поверхностного слоя. Это косвенно подтверждено в работе [23], где отмечено влияние окислительных процессов на развитие поверхностных трещин.

Покрываются выполняют защитную функцию [3, 24] и препятствуют окислению твердосплавной основы. Однако при нагреве (из-за термонапряжений, вызванных различием в температурном коэффициенте линейного расширения) в покрытиях возникают трещины, открывающие доступ кислорода к основе. Кроме того, сами покрытия тоже подвергаются окислению [25].

Для исследования процесса окисления твердых сплавов использовались не только специально подготовленные образцы со шлифованной поверхностью, но и серийно выпускаемые режущие пластины [26], в том числе с покрытиями [24]. Приведенные результаты совпадают с результатами, полученными на специальных образцах.

Окисление может быть использовано для целенаправленного снижения прочности твердого сплава с целью улучшения его обрабатываемости резанием [27]. В работе [8] даже предлагается использовать окисление в качестве метода переработки изношенных многогранных режущих пластин. Однако при использовании твердых сплавов в качестве инструментальных материалов их высокотемпературное окисление может играть важную [28–30] или решающую роль в процессе износа режущего инструмента [26, 31, 32].

Анализ источников показывает, что в приведенных выше экспериментах преимущественно использовался изотермический процесс нагрева с большим шагом изменения температуры (500, 600 °С и т. д.). Не были определены температуры начала окисления с достаточной точностью и не установлено влияния концентрации кобальта на величину этих температур, а также динамику окисления при широком варьировании составов твердых сплавов.

Количественное исследование окислительных процессов осуществлялось различными способами: по изменению веса образца – термогравиметрический анализ (TGA); по изменению температуры – дифференциальный термический

анализ (DTA); по изменению теплового потока – дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC); по изменению параметров теплового излучения – инфракрасный метод [15]; по изменению свойств отраженного излучения, наблюдаемых с помощью оптического или сканирующего электронного микроскопа (SEM). Однако эти методы не всегда дают объективную информацию о скорости окислительного процесса, а их точность ограничена технологическими особенностями проведения эксперимента. Например, в термогравиметрическом методе из-за абсорбции газов и появления кроме твердых оксидов также и летучих оксидов изменение массы образца может иметь неоднозначный характер.

Поскольку при химических реакциях изменяется плотность вещества, то изменяются и размеры образца. Это позволяет оценить величину оксидных образований непосредственно путем сравнения размеров образца до и после нагрева. Такой метод требует прерывать процесс нагрева и извлекать образец из печи.

Для измерения толщин оксидных образований непосредственно в процессе нагрева могут быть также использованы dilatометры, предназначенные для определения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) материала [33, 34].

Представленное исследование является продолжением работы авторов [35] по dilatометрии инструментальных вольфрамокобальтовых твердых сплавов. **Цель настоящей работы** – определить температуры, при которых начинается окисление данных твердых сплавов с различным содержанием кобальта, а также установить взаимосвязь концентрации кобальта с величинами температур окисления и скоростью роста оксидных образований. Для этого необходимо исследовать динамику роста оксидных образований твердых сплавов с широким варьированием концентраций кобальта при нагревании до высоких температур в лабораторной печи и путем dilatометрических измерений.

Методика исследований

Для качественной оценки динамики окисления проведен нагрев небольших образцов в лабораторной печи в воздушной среде. Для этого было изготовлено шесть образцов с concentra-

цией кобальта 3, 6, 8, 10, 15, 20 % по массе из выпускаемых серийно режущих пластин и цилиндрических заготовок для фрез. Размеры образцов были в диапазоне от 3,5 до 5 мм. Состав соответствовал твердым сплавам группы ВК [36]. Размер зерен карбидов (по данным производителя) в экспериментальных образцах был в диапазоне 4,0...9,0 мкм по Фишеру. В печи образцы располагались на корундовой подложке. Нагрев образцов осуществлялся до температуры 900 °С со скоростью 7 °С/мин в воздушной среде. После этого без выдержки при максимальной температуре осуществлялось естественное охлаждение образцов до 20 °С без изъятия их из печи.

Для количественной оценки динамики окисления в настоящей работе использовался наиболее распространенный и дающий достоверные результаты контактный dilatометр с одним толкателем модели Netzsch 402 РС. В качестве материала толкателя и держателя образцов использовалась алюмооксидная керамика (Al_2O_3). Сила прижатия толкателя к образцу составляла 0,35 Н. Нагрев и охлаждение образцов осуществлялись с постоянной скоростью 7 °С/мин. В качестве датчика температуры образца использовалась расположенная рядом с ним термопара типа ТПП (S-типа). Исследования проводились в воздушной среде, но для защиты датчика перемещений к его корпусу подводился азот, расход которого составлял 30 мл/мин.

Образцы для dilatометрии квадратного сечения 5×5 мм изготавливались из тех же заготовок, что и образцы для нагрева в печи. Для снятия полученного при спекании заготовок поверхностного слоя контактирующие с толкателем и держателем торцы образцов были шлифованы алмазным кругом. Начальная длина каждого образца была определена при комнатной температуре с помощью микрометрической скобы с ценой деления 1 мкм и составляла $25 \pm 0,001$ мм. Этот размер соответствовал длине эталонного образца, использованного при калибровке dilatометра.

Перед экспериментом dilatометр подвергался калибровке с помощью штатного эталонного образца из алюмооксидной керамики до температуры 1200 °С при постоянной скорости нагрева 7 °С/мин. Нагрев исследуемых образцов осуществлялся с этой же скоростью до 850 °С.

Один образец с концентрацией кобальта 8 % был нагрет до температуры 1150 °С. Охлаждение до комнатной температуры осуществлялось с той же скоростью, что и при нагреве. Таким образом, время теплового воздействия на образец было одинаковым для всех образцов, нагреваемых до 850 °С. Одновременная регистрация температуры и абсолютного удлинения образца велась непрерывно с частотой один раз в секунду.

Данные, полученные на dilatометре, аппроксимировались кубическими сплайнами. Характерные температуры окислительного процесса определялись по точкам перегиба обеих ветвей (нагрев и охлаждение) графиков зависимости абсолютного удлинения образца от температуры путем нахождения соответствующих производных. Для косвенного определения средней скорости окисления определялось остаточное удлинение (после остывания) каждого образца по графикам зависимости абсолютного удлинения образца от температуры, имеющим характерный гистерезис.

Математическая обработка результатов эксперимента осуществлялась средствами программного обеспечения MS Excel путем вызова через плагин Spreadsheet Link специально написанных в среде MATLAB подпрограмм, использующих встроенные функции для работы со сплайнами.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты нагрева до 900 °С в лабораторной печи образцов из вольфрамкобальтовых твердых сплавов с различной

концентрацией кобальта по массе. В верхнем ряду таблицы представлен исходный внешний вид образцов, а в нижнем – после нагрева и остывания. Как видно на фотографиях, все твердые сплавы сильно окисляются. Оксидные образования имеют значительную толщину, кроме того, на некоторых образцах наблюдается их отслоение. Поперечные сечения этих образований соответствуют форме поверхностей, на которой они возникают. У всех образцов изменился цвет. Ни один образец не оставил следов взаимодействия с корундовой подложкой. Результаты эксперимента подтверждают сильное окисление вольфрамкобальтовых твердых сплавов с разрушением структуры материала при их нагреве до температур выше 800 °С. Эти результаты согласуются с данными других исследователей, но полученными для иных концентраций кобальта [3, 5–8].

На рис. 1 представлены результаты эксперимента по нагреву в dilatометре до температуры 1150 °С образца из вольфрамкобальтового твердого сплава с концентрацией кобальта 8 %. Внешний вид образца до нагрева представлен на рис. 1, а, вид после завершения эксперимента – на рис. 1, б. Как видно на последней фотографии, образец значительно разрушился, потерял форму. Поверхности держателя образца и толкателя оказались покрытыми синим налетом. На рис. 1, в представлена зависимость абсолютного удлинения образца Δl от температуры T . На графике можно выделить три характерных температурных диапазона: малого удлинения до температуры около 650 °С, резкого увеличения

Таблица 1

Table 1

Результаты нагрева в воздушной среде в лабораторной печи образцов из вольфрамкобальтовых твердых сплавов с различной концентрацией кобальта

Results of heating WC-Co specimens with different cobalt content in air in a laboratory furnace

Co, %	3	6	8	10	15	20
20 °С						
900 °С						

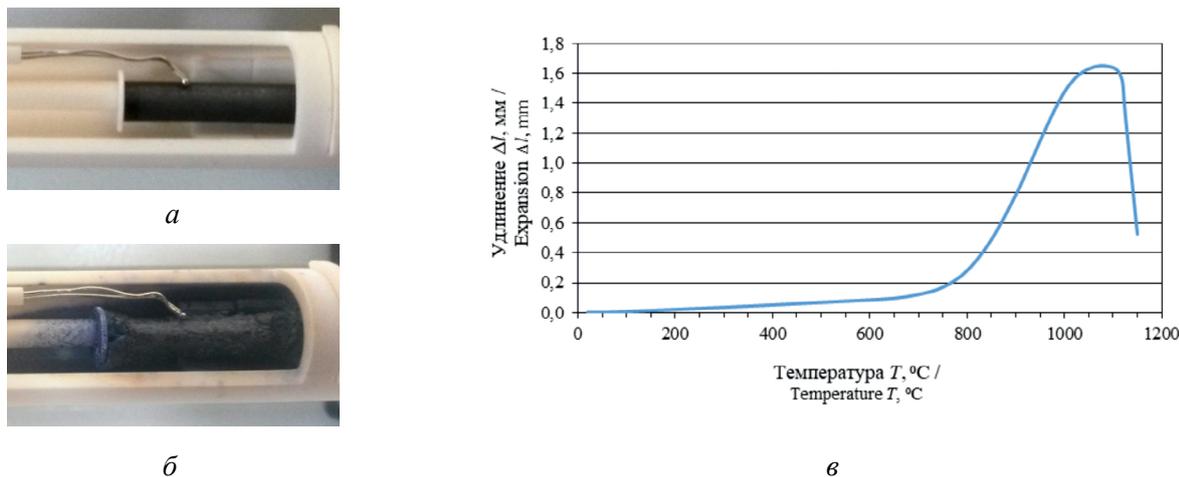


Рис. 1. Внешний вид образца (8 % Co) в ячейке дилатометра до нагрева (а) и после нагрева (б); график зависимости абсолютного удлинения образца от температуры (в)

Fig. 1. View of the specimen (Co = 8 %) in the dilatometer before heating (a) and after heating (b); graph of the dependence of the specimen expansion on temperature (c)

размеров от 650 °C до ориентировочно 950 °C и разрушения образца при более высокой температуре. Во всех диапазонах есть участки графика с близким к линейному закону. В первом диапазоне изменения обусловлены практически только тепловым расширением образца при незначительно увеличивающемся ТКЛР [35]. Во втором диапазоне к тепловой деформации добавляется процесс роста оксидных образований, который начинает доминировать. Если в диапазоне 20...650 °C образец увеличился всего на 0,096 мм, то в диапазоне 650...1050 °C – на 1,534 мм. В третьем диапазоне температур наблюдается замедление увеличения размеров образца и затем его укорочение, которые могут быть объяснены потерей формы и разрушением образца.

На рис. 2 представлены графики абсолютного удлинения образцов с различной концентрацией кобальта, полученные при нагреве до 850 °C и последующем охлаждении до комнатной температуры. Все графики схожи и имеют характерный гистерезис, который указывает на наличие остаточного удлинения, обусловленного присутствием оксидных образований. Участок графиков, соответствующий охлаждению, выглядит зеркально участку нагрева. Наблюдаются два первых характерных температурных диапазона – малого удлинения и резкого увеличения размеров образца.

В результате обработки данных, приведенных на рис. 2, путем линейной аппроксимации

(коэффициент детерминации $R^2 = 0,897$) получен график зависимости остаточного удлинения Δ (после нагрева и охлаждения) образца от концентрации кобальта в сплаве (рис. 3). Поскольку время проведения опытов для всех образцов одинаково, то остаточное удлинение пропорционально средней скорости окисления. Из графика видно, что средняя скорость окисления обратно пропорциональна концентрации кобальта: увеличивается с ростом концентрации карбидов вольфрама. Эта зависимость близка к линейному закону в рассматриваемом диапазоне изменения концентрации кобальта в сплаве. Данные о влиянии концентрации кобальта на скорость окисления для рассмотренных сплавов согласуются с результатами предыдущих исследований, полученных другим методом в условиях изотермического процесса для сплавов с концентрацией кобальта 6 и 12 % [1]; 6, 10 и 18 % [12]; 15 и 25 % [18].

На рис. 4 и 5 показаны графики первых и вторых производных (соответственно для ветвей нагрева и охлаждения – см. рис. 2) зависимостей абсолютных удлинений образцов от температуры для диапазона 550...850 °C, представляющего наибольший интерес. Графики в целом подтверждают выявленную по остаточному удлинению обратную зависимость средней скорости окисления от концентрации кобальта. Вторые производные имеют два характерных перегиба: в окрестностях точек 630 °C (T_1) и 800 °C (T_2). До точки T_1 первая производная

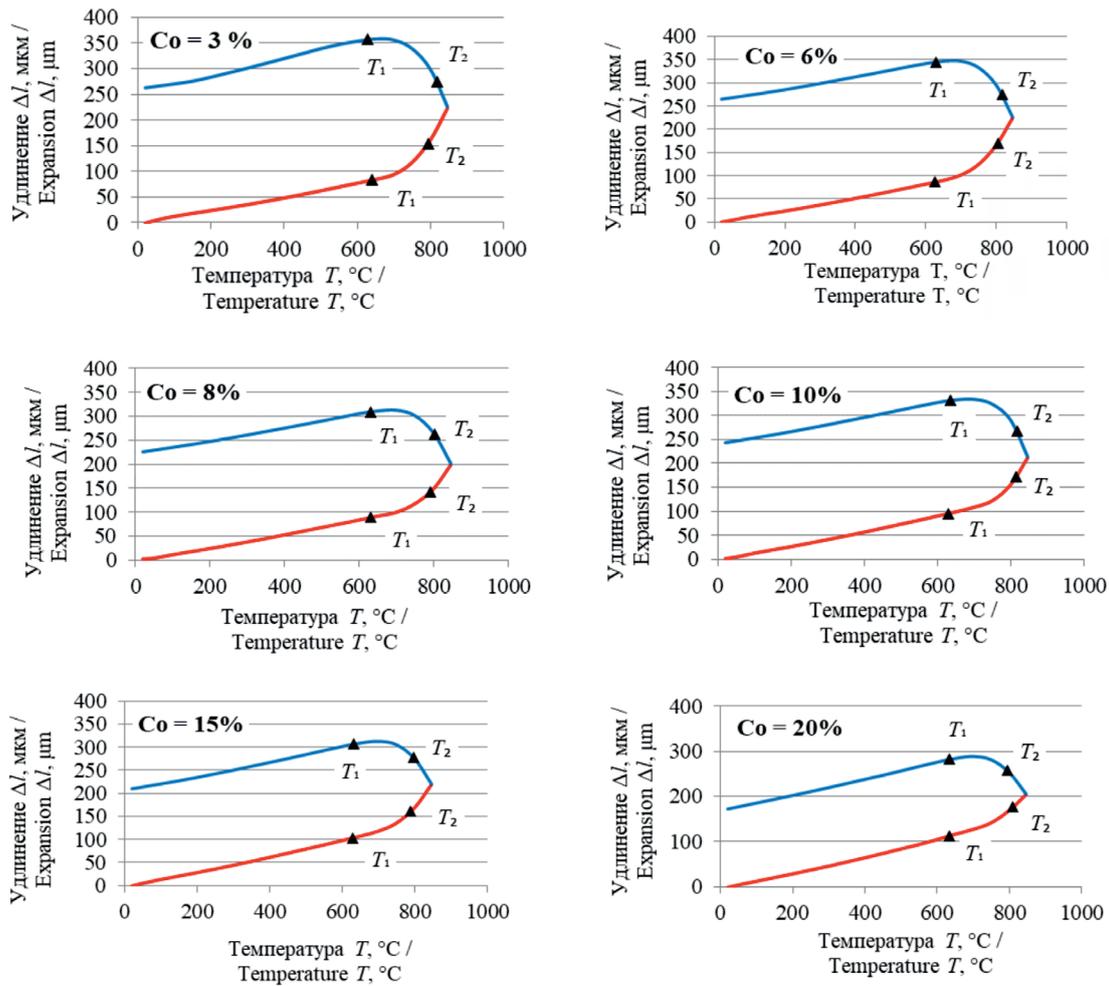


Рис. 2. Зависимости абсолютных удлинений от температуры для образцов с различной концентрацией кобальта

Fig. 2. Dependences of the expansion on temperature for WC-Co specimens with different cobalt content

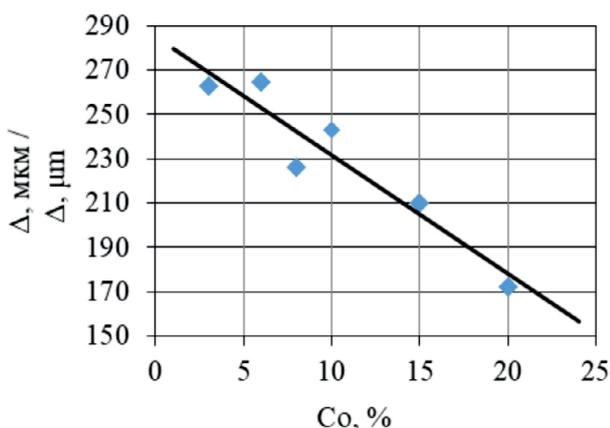


Рис. 3. Зависимость остаточного удлинения Δ (после нагрева и охлаждения) образца от концентрации кобальта в сплаве

Fig. 3. Dependences of the specimen change in length Δ (after heating and cooling) on cobalt content

имеет горизонтальный участок, а значения второй производной близки к нулю. В окрестностях точки T_1 кривизна обеих производных начинает значительно изменяться, что свидетельствует о появлении новых химических процессов (преимущественно окисление карбидов с образованием оксидов WO_3 и окисление кобальта), влияющих на изменение размеров образца. Этой точке соответствует начало окисления твердого сплава. В окрестностях точки T_2 наблюдается экстремум при максимальном значении второй производной ветви нагрева, а также экстремум второй производной ветви охлаждения. Полученные значения температур в точке T_2 коррелируют со значениями температур характерных точек на графиках изменения теплового потока, полученных в предыдущих исследованиях [3,

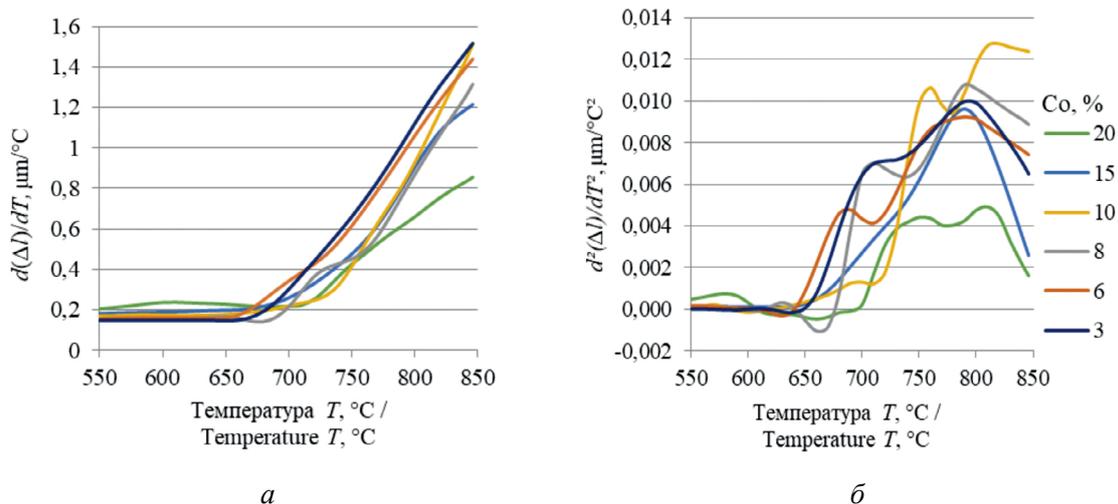


Рис. 4. Графики первой (а) и второй (б) производных зависимости абсолютных удлинений Δl от температуры T для образцов с различной концентрацией кобальта, полученных при нагреве

Fig. 4. Graphs of the first (a) and second (b) derivatives of the relationship of expansion Δl on temperature T for WC-Co specimens with different cobalt content obtained during heating

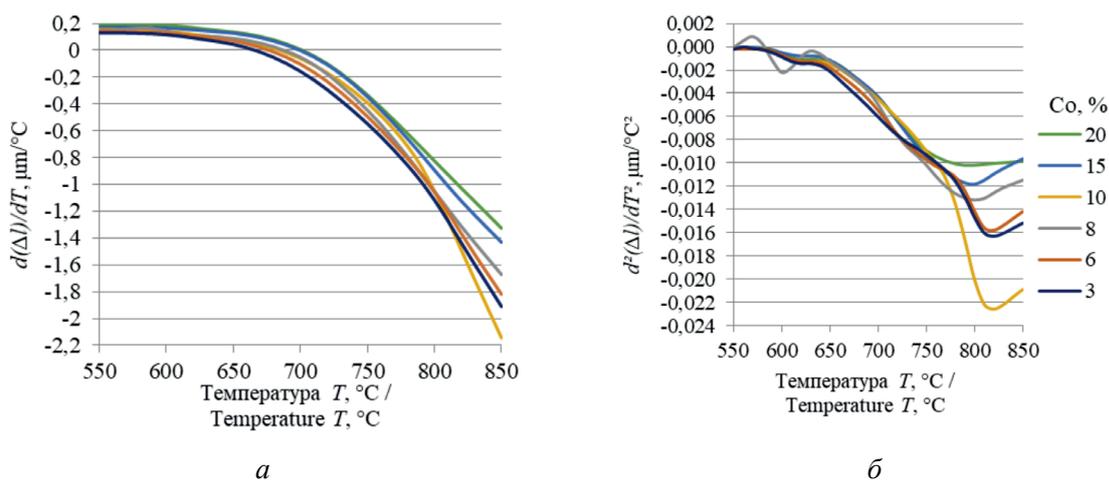


Рис. 5. Графики первой (а) и второй (б) производных зависимости абсолютных удлинений Δl от температуры T для образцов с различной концентрацией кобальта, полученных при охлаждении

Fig. 5. Graphs of the first (a) and second (b) derivatives of the relationship of expansion Δl on temperature T for WC-Co specimens with different cobalt content obtained during cooling

5–7] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Точке T_2 соответствует переход к активному окислению твердого сплава, после которого доля оксида CoWO_4 в общей массе оксидных образований, вероятно, начинает увеличиваться. Начало замедления роста графиков зависимости абсолютного удлинения образца от температуры после точки T_2 может быть объяснено большей плотностью оксида CoWO_4 по сравнению с оксидом WO_3 . Преобладание CoWO_4 при высоких температурах подтверждается ре-

зультатами спектрального анализа состава оксидных образований при нагреве твердого сплава [3].

Наличие промежуточного экстремума на графиках второй производной ветви нагрева может быть обусловлено погрешностями, вызванными механикой dilatометра, и не наблюдается на ветви охлаждения.

В табл. 2 сведены значения характерных точек T_1 и T_2 , полученных при нагреве (см. рис. 4) и охлаждении для всех сплавов (см. рис. 5). На рис. 6 представлены графики зависимости

Температуры T_1 и T_2 при нагреве (\uparrow) и охлаждении (\downarrow) вольфрамкобальтовых твердых сплавов с различной концентрацией кобальта

Temperatures T_1 and T_2 during heating (\uparrow) and cooling (\downarrow) of WC-Co with different cobalt content

Температура / Temperature		Co, %						Среднее / Average
		3	6	8	10	15	20	
$T_1, ^\circ\text{C}$	\uparrow	638,8	626,2	630,6	628,6	628,4	633,7	631,1
	\downarrow	628,1	627,7	631,6	634,6	631,2	634,1	
$T_2, ^\circ\text{C}$	\uparrow	793,5	803,9	791,2	815,1	789,6	809,7	804,1
	\downarrow	818,5	816,8	801,4	818,5	797,5	793,8	

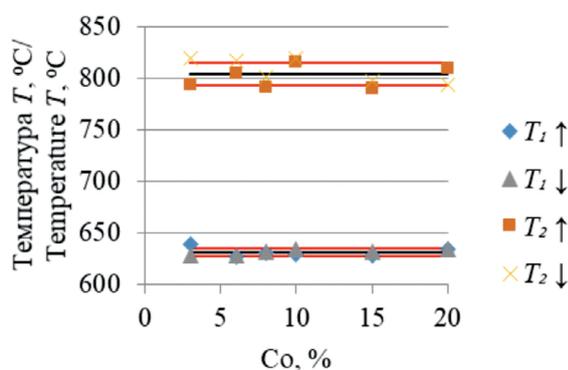


Рис. 6. Зависимости характерных температур T_1 и T_2 от концентрации кобальта в сплаве, полученных при нагреве (\uparrow) и охлаждении (\downarrow)

Fig. 6. Dependences of characteristic temperatures T_1 and T_2 on cobalt content, obtained during heating (\uparrow) and cooling (\downarrow)

величин характерных температур T_1 и T_2 от концентрации кобальта в сплаве, где черными линиями показаны средние арифметические значения, а красными – среднеквадратичные отклонения от этих значений.

Анализ результатов показывает, что значения характерных температур T_1 и T_2 при нагреве и охлаждении для разных концентраций кобальта очень близки друг к другу. Для температуры T_1 максимальные отклонения относительно среднего значения составили 1,2 %, а для T_2 – 1,8 %, а среднеквадратичные – соответственно 0,6 и 1,4 %. В абсолютном выражении среднеквадратичные отклонения составили ± 4 °C для T_1 и ± 11 °C для T_2 . При этом изменение действительных значений температур от концентрации кобальта несущественно и носит случайный

характер, что, видимо, обусловлено погрешностями эксперимента. Таким образом, можно заключить, что количественный состав вольфрамкобальтовых твердых сплавов практически не оказывает влияния на величины температур начала окисления и перехода к активному окислению. Это, скорее всего, обусловлено свойствами самих карбидов вольфрама, которые существенно не зависят от концентрации кобальтовой фазы.

Полученные значения температур начала окисления (631 ± 4 °C) и перехода к активному окислению (804 ± 11 °C) хорошо согласуются с диапазонами характерных температур окислительного процесса, полученными другими исследователями с помощью методов, отличных от использованного.

Выводы

1. Проведены исследования процесса окисления при нагревании до высоких температур инструментальных вольфрамкобальтовых твердых сплавов с широким варьированием концентрации кобальта по массе в диапазоне 3...20 %.

2. При нагреве в лабораторной печи до температуры 900 °C наблюдалось сильное окисление всех указанных инструментальных твердых сплавов с разрушением структуры материала.

3. По результатам dilatометрических исследований получены экспериментальные графики зависимости абсолютного удлинения от температуры для образцов из инструментальных вольфрамкобальтовых твердых сплавов в диапазоне до 850 °C. Графики имеют характерный гистерезис, указывающий на наличие остаточного удли-



нения, обусловленного присутствием оксидных образований. Наблюдаются два характерных температурных диапазона – малого удлинения и резкого увеличения размеров образца.

4. Для образца с концентрацией кобальта 8 % дополнительно осуществлен эксперимент с нагревом до 1150 °С, в результате которого он полностью разрушился.

5. Установлено, что средняя скорость окисления инструментальных вольфрамокобальтовых твердых сплавов возрастает с увеличением концентрации карбидов вольфрама (уменьшается с увеличением концентрации кобальта), и эта зависимость носит линейный характер.

6. Выявлены две характерные температуры: начала окисления (631 ± 4 °С) и перехода к активному окислению (804 ± 11 °С). Эти температуры одинаковы для различных соотношений концентраций карбидов вольфрама и кобальта.

Список литературы

1. Basu S.N., Sarin V.K. Oxidation behavior of WC-Co // *Materials Science and Engineering*. – 1996. – Vol. 209 (1–2). – P. 206–212. – DOI: 10.1016/0921-5093(95)10145-4.
2. Hidnert P. Thermal expansion of cemented tungsten carbide // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1936. – Vol. 18. – P. 47–52. – URL: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/18/jresv18n1p47_A1b.pdf (accessed: 04.04.2024).
3. Температурное окисление вольфрамокобальтовых твердых сплавов / А.Д. Верхотуров, П.С. Гордиенко, Л.А. Коневцов, Е.С. Панин, Н.М. Потапова // *Перспективные материалы*. – 2008. – № 2. – С. 68–75.
4. The selective oxidation behaviour of WC-Co cemented carbides during the early oxidation stage / L. Chen, D. Yi, B. Wang, H. Liu, C. Wu, X. Huang, H. Li, Y. Gao // *Corrosion Science*. – 2015. – Vol. 94. – P. 1–5. – DOI: 10.1016/j.corsci.2015.02.033.
5. Non-isothermal oxidation kinetics of WC-6Co cemented carbides in air / L. Chen, B. Wang, D. Yi, H. Liu // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – Vol. 40. – P. 19–23. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.02.003.
6. Liu S. Oxidation behavior of WC-Co cemented carbide in elevated temperature // *Materials Research Express*. – 2018. – Vol. 5 (9). – DOI: 10.1088/2053-1591/aad535.
7. Oxidation of ultrafine-cemented carbide prepared from nanocrystalline WC-10Co composite powder / X. Shi, H. Yang, G. Shao, X. Duan, S. Wang // *Ceramics International*. – 2008. – Vol. 34. – P. 2043–2049. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.07.029.
8. Thermal oxidation behavior of WC-Co hard metal machining tool tip scraps / W.-H. Gu, Y.S. Jeong, K. Kim, J.-C. Kim, S.-H. Son, S. Kim // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2012. – Vol. 212. – P. 1250–1256. – DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2012.01.009.
9. Lofaj F., Kaganovskii Y.S. Kinetics of WC-Co oxidation accompanied by swelling // *Journal of Materials Science*. – 1995. – Vol. 30. – P. 1811–1817. – DOI: 10.1007/BF00351615.
10. Bagnall C., Capo J., Moorhead W. Oxidation behavior of tungsten carbide-6% cobalt cemented carbide // *Metallography, Microstructure, and Analysis*. – 2018. – Vol. 7. – P. 661–679. – DOI: 10.1007/s13632-018-0493-7.
11. Oxidation behaviour of hard and binder phase modified WC-10Co cemented carbides / S.K. Bhaumik, R. Balasubramaniam, G.S. Upadhyaya, M.L. Vaidya // *Journal of Materials Science Letters*. – 1992. – Vol. 11. – P. 1457–1459. – DOI: 10.1007/BF00729663.
12. Oxidation-induced strength degradation of WC-Co hardmetals / B. Casas, X. Ramis, M. Anglada, J.M. Salla, L. Llanes // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2001. – Vol. 19 (4–6). – P. 303–309. – DOI: 10.1016/S0263-4368(01)00033-6.
13. Study on the oxidation of WC-Co cemented carbide under different conditions / X. Wu, J. Shen, F. Jiang, H. Wu, L. Li // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2021. – Vol. 94. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105381.
14. Kinetics of isothermal oxidation of WC-20Co hot-pressed compacts in air / S.T. Aly, S.K. Amin, S.A. El Sherbiny, M.F. Abadir // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2014. – Vol. 118. – P. 1543–1549. – DOI: 10.1007/s10973-014-4044-4.
15. Kinetics inversion in isothermal oxidation of uncoated WC-based carbides between 450 and 800 °C / L. del Campo, R.B. Pérez-Sáez, L. González-Fernández, M.J. Tello // *Corrosion Science*. – 2009. – Vol. 51. – P. 707–712. – DOI: 10.1016/j.corsci.2008.12.022.
16. Mechanism of the early stages of oxidation of WC-Co cemented carbides / L. Chen, D. Yi, B. Wang, H. Liu, C. Wu // *Corrosion Science*. – 2016. – Vol. 103. – P. 75–87. – DOI: 10.1016/j.corsci.2015.11.007.
17. Oxidation kinetics of tungsten carbide-20cobalt composite using non-isothermal thermal analysis / S.T. Aly, K.H. Hamad, N.F.A. Abdel Salam, S.M.S. Abdel-Hamid // *International Journal of Engineering Research & Technology*. – 2018. – Vol. 7 (11). – P. 140–144. – DOI: 10.17577/IJERTV7IS110065.
18. Comparison of the oxidation behaviour of WC-Co and WC-Ni-Co-Cr cemented carbides / M. Aristizabal, J.M. Sanchez, N. Rodriguez, F. Ibarreta, R. Martinez // *Corrosion Science*. – 2011. – Vol. 53. – P. 2754–2760. – DOI: 10.1016/J.CORSCI.2011.05.006.

19. Oxidation of WC-Co, WC-Ni and WC-Co-Ni hard metals in the temperature range 500–800 °C / V.B. Voitovich, V.V. Sverdel, R.F. Voitovich, E.I. Golovko // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 1996. – Vol. 14 (4). – P. 289–295. – DOI: 10.1016/0263-4368(96)00009-1.
20. Pelekh T., Matsushita J.-I. Vickers hardness of WC-Co after high temperature oxidation // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2002. – Vol. 110. – P. 228–231. – DOI: 10.2109/jcersj.110.228.
21. Strength decrease of WC-Co alloy due to surface oxidation / N. Tsuchiya, M. Fukuda, T. Nakai, H. Suzuki // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 1991. – Vol. 38. – P. 505–509. – DOI: 10.2497/jjspm.38.505.
22. Strength degradation of a tungsten carbide-cobalt composite at elevated temperatures / W. Acchar, U.U. Gomes, W.A. Kaysser, J. Goring // *Materials Characterization*. – 1999. – Vol. 43 (1). – P. 27–32. – DOI: 10.1016/S1044-5803(98)00056-4.
23. Thermal fatigue behaviour of WC-20Co and WC-30(CoNiCrFe) cemented carbide / L. Emanuelli, M. Pellizzari, A. Molinari, F. Castellani, E. Zinutti // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 60. – P. 118–124. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.06.014.
24. Study on thermal behaviour of tungsten cemented carbide tip scraps / C. Ruskandi, D.F. Undayat, G.N. Hermana, M.R.G. Nadi, W. Purwadi // *Proceedings of the 6th Mechanical Engineering, Science and Technology International conference (MEST 2022)*. – Atlantis Press, 2023. – P. 107–113. – DOI: 10.2991/978-94-6463-134-0_11.
25. Oxidation behavior of WC-Co hard metal with designed multilayer coatings by CVD / X. Chen, H. Liu, Q. Guo, S. Sun // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – Vol. 31. – P. 171–178. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2011.10.012.
26. Патент № 2465984 Российская Федерация, МПК В23В1/00 (2006.01). Способ определения оптимальной скорости резания: № 2011106685/02: заявл. 22.02.2011; опубл. 10.11.2012, Бюл. № 51 / В.П. Нестеренко, Т.Ю. Малеткина, О.Б. Перевалова, В.И. Меркулов, И.А. Шулепов, К.П. Арефьев.
27. Laser-induced oxidation assisted micro milling of high aspect ratio microgroove on WC-Co cemented carbide / G. Zhao, H. Xia, Y. Zhang, L. Li, N. He, H.N. Hansen // *Chinese Journal of Aeronautics*. – 2021. – Vol. 34 (4). – P. 465–475. – DOI: 10.1016/j.cja.2020.08.011.
28. Влияние внешней среды на износ твердых сплавов / А.А. Рыжкин, А.И. Боков, В.В. Зотов, Д.П. Глоба // *Вестник Донского государственного технического университета*. – 2010. – Т. 10, № 1 (44). – С. 112–120.
29. Термохимическое окисление твердых сплавов / А.Д. Верхотуров, Л.А. Коневцов, П.С. Гордиенко, Е.С. Панин // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. – 2009. – № 2 (144). – С. 93–97.
30. Трухин В.В. Исследование износа режущего инструмента // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2007. – № 2 (60). – С. 103–105.
31. Жилин В.А. Субатомный механизм износа режущего инструмента. – Ростов н/Д.: Ростов. ун-т, 1973. – 166 с.
32. Казаков Н.Ф. Радиоактивные изотопы в исследовании износа режущего инструмента. – М.: Машгиз, 1960. – 328 с.
33. Аматуни А.Н. Методы и приборы для определения температурных коэффициентов линейного расширения материалов. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 140 с.
34. A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures / J.D. James, J.A. Spittle, S.G.R. Brown, R.W. Evans // *Measurement Science and Technology*. – 2001. – Vol. 12. – P. R1–R15. – DOI: 10.1088/0957-0233/12/3/201.
35. Ефимович И.А., Золотухин И.С., Завьялов Е.С. Температурный коэффициент линейного расширения вольфрамо-кобальтовых твердых сплавов // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2019. – Т. 21, № 3. – С. 129–140. – DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.3-129-140.
36. ГОСТ 3882–74. Сплавы твердые спеченные. Марки. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 13 с.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2024 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Oxidation temperatures of WC-Co cemented tungsten carbides

Igor Efimovich ^{a, *}, Ivan Zolotukhin ^b

Tyumen Industrial University, 38 Volodarskogo, Tyumen, 625000, Russian Federation

^a  <https://orcid.org/0000-0002-9060-4988>,  egor_kosin@mail.ru; ^b  <https://orcid.org/0000-0002-1517-9117>,  zolotuhinis@tyuiu.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 29 January 2024

Revised: 26 February 2024

Accepted: 20 March 2024

Available online: 15 June 2024

Keywords:

Elevated temperatures

High-temperature oxidation

Tungsten cemented carbides

WC-Co

Dilatometry

Thermal expansion

Temperature of oxidation

Gas corrosion

Chemical destruction

ABSTRACT

Introduction. Products containing WC-Co cemented tungsten carbides are commonly used in various industries. It is often operates at elevated temperatures, at which, as noted in the literature, tungsten carbides are susceptible to severe oxidation in air. However, no sufficiently accurate values of oxidation temperatures and dependence of these temperatures and the oxidation rate of tungsten carbides on the cobalt content with its wide variation have been established. **The subject** of the study is the oxidation process of WC-Co cemented tungsten carbides. **The purpose** of the work is to obtain the oxidation temperatures of WC-Co cemented tungsten carbides with different cobalt content by weight in the range of 3–20 %. **Methods.** The dynamics of oxidation was studied in air. Specimens of the same length were heated to a temperature of 850 °C and cooled at the same rate in the furnace of a push-rod dilatometer *Netzsch 402 PC* while its expansion was simultaneously recorded. The oxidation rate of the specimens was determined by the difference in its length before heating and after cooling. The values of oxidation temperatures were obtained by mathematical analysis of relationships of the expansion on temperature. **Results and discussion.** Experimental dependences of expansion of WC-Co cemented tungsten carbides on temperature in the range from 20 to 850 °C, and for WC-8Co – up to 1,150 °C, were obtained. The oxidation rate of WC-Co cemented tungsten carbides increased linearly with increasing concentration of tungsten carbides (decreased with increasing cobalt content). During heating, two characteristic temperatures were identified: the onset of oxidation (631±4 °C) and the transition to active oxidation (804±11 °C). The established temperatures were the same for different ratios of tungsten carbides and cobalt. The results can be used when choosing temperature conditions for products made from WC-Co cemented tungsten carbides.

For citation: Efimovich I.A., Zolotukhin I.S. Oxidation temperatures of WC-Co cemented tungsten carbides. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2024, vol. 26, no. 2, pp. 199–211. DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.2-199-211. (In Russian).

References

1. Basu S.N., Sarin V.K. Oxidation behavior of WC-Co. *Materials Science and Engineering*, 1996, vol. 209 (1–2), pp. 206–212. DOI: 10.1016/0921-5093(95)10145-4.
2. Hidnert P. Thermal expansion of cemented tungsten carbide. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1936, vol. 18, pp. 47–52. Available at: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/18/jresv18n1p47_A1b.pdf (accessed 04.04.2024).
3. Verkhoturov A.D., Gordienko P.S., Konevtsov L.A., Panin E.S., Potapova N.M. Temperaturnoe okislenie vol'framokobal'tovykh tverdykh splavov [Thermal oxidation of tungsten-cobalt hard alloys]. *Perspektivnyye materialy = Advanced Materials*, 2008, no. 2, pp. 68–75. (In Russian).
4. Chen L., Yi D., Wang B., Liu H., Wu C., Huang X., Li H., Gao Y. The selective oxidation behaviour of WC-Co cemented carbides during the early oxidation stage. *Corrosion Science*, 2015, vol. 94, pp. 1–5. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.02.033.

* Corresponding author

Efimovich Igor A., Ph.D. (Engineering), Associate Professor
 Tyumen Industrial University,
 38 Volodarskogo,
 625000, Tyumen, Russian Federation
 Tel.: +7 3452 50-49-15, e-mail: egor_kosin@mail.ru

5. Chen L., Wang B., Yi D., Liu H. Non-isothermal oxidation kinetics of WC-6Co cemented carbides in air. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, vol. 40, pp. 19–23. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.02.003.
6. Liu S. Oxidation behavior of WC-Co cemented carbide in elevated temperature. *Materials Research Express*, 2018, vol. 5 (9). DOI: 10.1088/2053-1591/aad535.
7. Shi X., Yang H., Shao G., Duan X., Wang S. Oxidation of ultrafine-cemented carbide prepared from nanocrystalline WC-10Co composite powder. *Ceramics International*, 2008, vol. 34, pp. 2043–2049. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.07.029.
8. Gu W.-H., Jeong Y.S., Kim K., Kim J.-C., Son S.-H., Kim S. Thermal oxidation behavior of WC-Co hard metal machining tool tip scraps. *Journal of Materials Processing Technology*, 2012, vol. 212, pp. 1250–1256. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2012.01.009.
9. Lofaj F., Kaganovskii Y.S. Kinetics of WC-Co oxidation accompanied by swelling. *Journal of Materials Science*, 1995, vol. 30, pp. 1811–1817. DOI: 10.1007/BF00351615.
10. Bagnall C., Capo J., Moorhead W. Oxidation behavior of tungsten carbide-6% cobalt cemented carbide. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 2018, vol. 7, pp. 661–679. DOI: 10.1007/s13632-018-0493-7.
11. Bhaumik S.K., Balasubramaniam R., Upadhyaya G.S., Vaidya M.L. Oxidation behaviour of hard and binder phase modified WC-10Co cemented carbides. *Journal of Materials Science Letters*, 1992, vol. 11, pp. 1457–1459. DOI: 10.1007/BF00729663.
12. Casas B., Ramis X., Anglada M., Salla J.M., Llanes L. Oxidation-induced strength degradation of WC-Co hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2001, vol. 19 (4–6), pp. 303–309. DOI: 10.1016/S0263-4368(01)00033-6.
13. Wu X., Shen J., Jiang F., Wu H., Li L. Study on the oxidation of WC-Co cemented carbide under different conditions. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, vol. 94. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105381.
14. Aly S.T., Amin S.K., El Sherbiny S.A., Abadir M.F. Kinetics of isothermal oxidation of WC-20Co hot-pressed compacts in air. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, vol. 118, pp. 1543–1549. DOI: 10.1007/s10973-014-4044-4.
15. Campo L. del, Pérez-Sáez R.B., González-Fernández L., Tello M.J. Kinetics inversion in isothermal oxidation of uncoated WC-based carbides between 450 and 800 °C. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, pp. 707–712. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.12.022.
16. Chen L., Yi D., Wang B., Liu H., Wu C. Mechanism of the early stages of oxidation of WC-Co cemented carbides. *Corrosion Science*, 2016, vol. 103, pp. 75–87. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.11.007.
17. Aly S.T., Hamad K.H., Abdel Salam N.F.A., Abdel-Hamid S.M.S. Oxidation kinetics of tungsten carbide-20cobalt composite using non-isothermal thermal analysis. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 2018, vol. 7 (11), pp. 140–144. DOI: 10.17577/IJERTV7IS110065.
18. Aristizabal M., Sanchez J.M., Rodriguez N., Ibarreta F., Martinez R. Comparison of the oxidation behaviour of WC-Co and WC-Ni-Co-Cr cemented carbides. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, pp. 2754–2760. DOI: 10.1016/J.CORSCI.2011.05.006.
19. Voitovich V.B., Sverdel V.V., Voitovich R.F., Golovko E.I. Oxidation of WC-Co, WC-Ni and WC-Co-Ni hard metals in the temperature range 500–800 °C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1996, vol. 14 (4), pp. 289–295. DOI: 10.1016/0263-4368(96)00009-1.
20. Pelekh T., Matsushita J.-I. Vickers hardness of WC-Co after high temperature oxidation. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2002, vol. 110, pp. 228–231. DOI: 10.2109/jcersj.110.228.
21. Tsuchiya N., Fukuda M., Nakai T., Suzuki H. Strength decrease of WC-Co alloy due to surface oxidation. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1991, vol. 38, pp. 505–509. DOI: 10.2497/jjspm.38.505.
22. Acchar W., Gomes U.U., Kaysser W.A., Goring J. Strength degradation of a tungsten carbide-cobalt composite at elevated temperatures. *Materials Characterization*, 1999, vol. 43 (1), pp. 27–32. DOI: 10.1016/S1044-5803(98)00056-4.
23. Emanuelli L., Pellizzari M., Molinari A., Castellani F., Zinutti E. Thermal fatigue behaviour of WC-20Co and WC-30(CoNiCrFe) cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, vol. 60, pp. 118–124. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.06.014.
24. Ruskandi C., Undayat D.F., Hermana G.N., Nadi M.R.G., Purwadi W. Study on thermal behaviour of tungsten cemented carbide tip scraps. *Proceedings of the 6th Mechanical Engineering, Science and Technology International conference (MEST 2022)*. Atlantis Press, 2023, pp. 107–113. DOI: 10.2991/978-94-6463-134-0_11.

25. Chen X., Liu H., Guo Q., Sun S. Oxidation behavior of WC-Co hard metal with designed multilayer coatings by CVD. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, vol. 31, pp. 171–178. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2011.10.012.
26. Nesterenko V.P., Maletkina T.Yu., Perevalova O.B., Merkulov V.I., Shulepov I.A., Aref'ev K.P. *Sposob opredeleniya optimal'noi skorosti rezaniya* [Method for determination of optimal cutting speed]. Patent RF, no. 2465984, 2012.
27. Zhao G., Xia H., Zhang Y., Li L., He N., Hansen H.N. Laser-induced oxidation assisted micro milling of high aspect ratio microgroove on WC-Co cemented carbide. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2021, vol. 34 (4), pp. 465–475. DOI: 10.1016/j.cja.2020.08.011.
28. Ryzhkin A.A., Bokov A.I., Zotov V.V., Globa D.P. Vliyanie vneshnei sredy na iznos tverdykh splavov [Environmental influence on hard alloy wear]. *Vestnik Donskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Vestnik of Don State Technical University*, 2010, vol. 10, no. 1 (44), pp. 112–120.
29. Verkhoturov A.D., Konevtsov L.A., Gordienko P.S., Panin E.S. Termokhimicheskoe okislenie tverdykh splavov [Thermochemical oxidation of hard alloys]. *Vestnik Dal'nevostochnogo otdeleniya Rossiiskoi akademii nauk = Vestnik of the Far East branch of the Russian academy of sciences*, 2009, no. 2 (144), pp. 93–97.
30. Trukhin V.V. Issledovanie iznosa rezhushchego instrumenta [Study of the cutting tool wear]. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Kuzbass state technical university*, 2007, no. 2 (60), pp. 103–105.
31. Zhilin V.A. *Subatomnyi mekhanizm iznosa rezhushchego instrumenta* [Subatomic wear mechanism of the cutting tool]. Rostov-on-Don, Rostovskii universitet Publ., 1973. 166 p.
32. Kazakov N.F. *Radioaktivnye izotopy v issledovanii iznosa rezhushchego instrumenta* [Use of radioactive isotopes for studying cutting tool wear]. Moscow, Mashgiz Publ., 1960. 328 p.
33. Amatuni A.N. *Metody i pribory dlya opredeleniya temperaturnykh koeffitsientov lineinogo rasshireniya materialov* [Methods and instruments for determining the temperature coefficients of linear expansion of materials]. Moscow, Standards Publ., 1972. 140 p.
34. James J.D., Spittle J.A., Brown S.G.R., Evans R.W. A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures. *Measurement Science and Technology*, 2001, vol. 12, pp. R1–R15. DOI: 10.1088/0957-0233/12/3/201.
35. Efimovich I.A., Zolotukhin I.S., Zav'yalov E.S. Thermal coefficient of linear expansion of tungsten-cobalt cemented carbide. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2019, vol. 21, no. 3, pp. 129–140. DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.3-129-140. (In Russian).
36. State Standard 3882–74. *Sintered Hard Alloys. Types*. Moscow, Standards Publ., 1998. 13 p. (In Russian).

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2024 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).