

# 高温合金 Inconel625 切削用刀具材料抗氧化性能

刘二亮, 刘霞, 赵立国, 韩甲栋, 王腾达, 刘献礼

(哈尔滨理工大学, 黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘要:** 通过化学热力学从理论上推导高温合金 Inconel625 切削用刀具材料在高温下可能发生的氧化反应, 选用硬质合金 (YG8)、涂层硬质合金和陶瓷 3 种刀具材料, 利用高温加热炉对不同刀具材料进行抗氧化实验, 并对高温氧化产物进行扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析。结果表明: 在高温氧化试验中, YG8 和涂层硬质合金的刀具材料中的 WC 和 Co 部分被氧化成  $WO_3$ 、 $Co_3O_4$ , 且随着温度的升高, 氧化反应更加剧烈; 而陶瓷刀具中只有 TiC 被氧化成了  $TiO_2$ , 表现出较好的抗氧化性能; 3 种刀具材料的抗氧化性的顺序为: 陶瓷刀具 > 涂层硬质合金 > YG8。

**关键词:** 刀具材料; 高温氧化实验; 氧化产物; 抗氧化性

中图分类号: TG136<sup>+.4</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)07-2192-06

高温合金优良的综合性能很好的满足了现代航空航天技术的要求, 并被广泛应用于航空发动机、航天推进系统、舰船内燃机<sup>[1]</sup>和工业燃气轮机的涡轮盘、燃烧室、及盘轴等高中热端部件<sup>[2,3]</sup>。但是由于高温合金切削性能差, 使得刀具材料必须具备优良的性能, 才能满足切削以及加工精度等的要求, 同时保证加工效率以及刀具寿命<sup>[4]</sup>。

由于普通高速钢刀具已经无法满足高效切削高温合金的要求, 国内外很多学者都对不同的刀具材料在切削高温合金时表现出的性能做出了大量研究。Y. S. Liao 等人<sup>[5]</sup>在切削 Inconel718 过程中发现, 切削过程中的高温高压促使刀具出现明显的粘结磨损现象。潘永智等人<sup>[6]</sup>通过超细晶粒硬质合金刀具的高速摩擦磨损特性研究发现, 超细晶粒硬质合金主要磨损机制为磨粒磨损和粘结磨损, 并伴有少量的扩散磨损。金狂浩等人<sup>[7]</sup>使用涂层硬质合金刀片高速切削镍基高温合金 GH4133 时发现, 刀片的磨损机理为切削刃的粘结磨损与氧化磨损以及后刀面的粘结磨损与磨粒磨损。在超高速下使用 Sialon 陶瓷刀具切削 Inconel718 时, 刀具主要磨损机理为磨粒磨损和粘结磨损<sup>[8,9]</sup>。刀具磨损是各种因素综合作用的结果, 在低速下采用  $Al_2O_3/TiB_2/SiC$  刀具切削时, 磨粒磨损严重而沟槽磨损比较小, 当切削速度增加后, 沟槽磨损也逐步增加, 沟槽磨损主要是由于高温下的粘结以及扩散等原因造成的<sup>[10]</sup>。

大量的研究表明, 在高温合金 Inconel625 切削过程中, 不同刀具材料产生不同形式的磨损。高温合金

的导热性比较差, 由切削过程中产生高温而引起的刀具材料与周围空气中的氧气发生化学反应而产生的氧化磨损也是刀具磨损的形式之一<sup>[11]</sup>。但是, 目前国内外对高温合金 Inconel625 切削用刀具材料的抗氧化行为并没有系统、深入的研究。

本研究通过化学热力学从理论上推导高温下刀具材料可能发生的氧化反应及其氧化产物, 采用高温氧化实验来分析刀具材料切削过程中发生的化学反应, 用 SEM 和 XRD 对生成物的形貌及元素进行分析, 以为切削高温合金 Inconel625 中, 刀具材料的选择提供理论支持。

## 1 实验

实验采用的刀具材料为 WC-Co 硬质合金 (YG8)、(Al,Ti)N 涂层 WC-Co 硬质合金和  $Al_2O_3-TiC$  陶瓷 3 种。对所有的试样用丙酮清洗吹干备用。将载有试样的坩埚置于电子天平上称重并记录质量, 之后将试样置于坩埚中放入高温加热炉 (坩埚电阻炉, 型号为 SG2-5-10), 分别在 773、873、973、1073、1173 和 1273 K 的温度下进行加热保温 30 min, 待加热完成, 冷却到室温, 将各试样取出放在电子天平 (型号为 JA5003) 上进行称重并记录, 之后进行其他检测。

采用 XRD 对试样进行分析, 以检测分析氧化生成物与化学热力学计算结果比较, 并利用 SEM 对各试样的氧化层表面形貌进行分析, 对比不同温度下氧化层的变化。

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家科技重大专项 (2014ZX04012011)

作者简介: 刘二亮, 男, 1976 年生, 博士, 副教授, 哈尔滨理工大学, 黑龙江 哈尔滨 150080, E-mail: elliu@163.com

## 2 刀具材料氧化反应的理论分析

在切削高温合金过程中, 刀具基体在高温下可能与空气中的氧发生的化学反应如表 1 所示。此外, 部分氧化产物在高温状态下可能不稳定, 易与其他物质发生的化学反应如表 2 所示。

由热力学第二定律可知, 任何化学反应若能自发进行, 那么该反应过程中的自由能必然是降低的, 各反应的吉布斯自由能  $\Delta G_T$  的变化判据:

$\Delta G_T < 0$ , 反应自发进行;

$\Delta G_T = 0$ , 反应达到平衡;

$\Delta G_T > 0$ , 反应不能自发进行。

其中, 物质的吉布斯自由能计算由化学热力学计算如公式 (1) 所示:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta \Phi_T' \quad (1)$$

式中:  $\Delta G_T^0$  为反应吉布斯自由能,  $\Delta H_{298}^0$  为反应热效应,  $T$  为绝对温度,  $\Delta \Phi_T'$  为反应的吉布斯自由能函数。

方程 (1) 中  $\Delta \Phi_T'$  和  $\Delta H_{298}^0$  是随着温度  $T$  变化而变化的, 所以当求某温度下的某化学反应的吉布斯自由能时, 只需将所需温度下的  $\Delta \Phi_T'$  和  $\Delta H_{298}^0$  在相关手册中查到, 带入公式 (1) 就可求得相关温度下的吉布斯自由能。3 种刀具基体材料在 900 K 下的吉布斯自由能如表 3 所示<sup>[12]</sup>。

从表 3 中可知, 在温度 900 K 下, 表中所列反应在理论上都可能发生, 但是通过数值比较可知, TiC 被氧化成  $TiO_2$  而不是  $TiO$ , Co 被氧化成  $Co_3O_4$  而不是  $CoO$ , 中间产物之间结合生成新的化学反应中, 生成  $CoWO_4$  以及  $CO_2$  的化学反应会发生, 所以根据上述, 可以预判出发生化学反应的元素及其生成的化合物。此外, 由于  $WO_3$  有气、固 2 种形态, 在氧化过程中, 生成的气态的  $WO_3$  会逸出到空气中, 而不会停留在刀具材料氧化层的表面, 本研究只对固态的  $WO_3$  参与的中间产物的反应进行了计算。

## 3 结果与分析

表 1 刀具基体可能发生的氧化反应

Table 1 Possible oxidation reactions of the tool

Tool component	Possible oxidation reactions
WC, Co, TiC	$2WC + 5O_2 = 2WO_3 + 2CO_2$
	$WC + 2O_2 = WO_2 + CO_2$
	$3Co + 2O_2 = Co_3O_4$
	$2Co + O_2 = 2CoO$
	$2TiC + 3O_2 = 2TiO + 2CO_2$
	$TiC + 2O_2 = TiO_2 + 2CO_2$

表 2 氧化反应产物可能发生的反应

Table 2 Possible reactions of oxidation product

Oxidation product	Possible reactions of oxidation product
$Co_3O_4, WO_3, CoO$	$Co_3O_4 + 0.5C + 3WO_3 = 3CoWO_4 + 0.5CO_2$
	$Co_3O_4 + C + 3WO_3 = 3CoWO_4 + CO$
	$CoO + WO_3 = CoWO_4$

表 3 900 K 下刀具材料可能发生的氧化反应的吉布斯自由能

Table 3 Gibbs free energy of possible reactions of tool material at 900 K ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )

Possible reactions	Gibbs free energy
$3Co + 2O_2 = Co_3O_4$	-520.3
$2Co + O_2 = 2CoO$	-331.7
$2TiC + 3O_2 = 2TiO + 2CO_2$	-1338.4
$TiC + 2O_2 = TiO_2 + 2CO_2$	-1593.2
$Co_3O_4 + 0.5C + 3WO_3(Solid) = 3CoWO_4 + 0.5CO_2$	-660.9
$Co_3O_4 + C + 3WO_3(Solid) = 3CoWO_4 + CO$	-323.8
$CoO + WO_3(Solid) = CoWO_4$	-51.8

### 3.1 氧化产物的 XRD 分析

图 1a、1b 和 1c 为 YG8 刀具分别在 873、973 和 1273 K 温度下的 XRD 图谱。从图中可以看出, 当温度为 873 K 时, 没有出现明显的氧化产物; 当温度上升到 973 K 时, 刀具开始出现 WC、Co 的氧化产物  $WO_3$ 、 $Co_3O_4$ , 以及 WC、Co 共同作用产生的产物  $CoWO_4$ ; 这与化学热力学计算的结果相符。但是当温度上升到 1273 K 时, 氧化产物中依然有 WC 峰位存在, 表明其没有完全被氧化。

图 2a、2b 和 2c 分别为涂层硬质合金刀具材料在 973、1073 和 1273 K 温度下的 XRD 图谱。由于涂层的阻碍作用, 当温度在 873~1073 K 之间时, 涂层硬质合金刀具没有出现明显的氧化产物。但是当温度上升到 1273 K 时, 刀具的氧化产物中不仅检测到  $WO_3$ 、 $Co_3O_4$  和  $CoWO_4$ , 还检测到涂层的氧化产物  $Al_2O_3$  和  $TiO_2$ 。这主要是因为高温下, 涂层与刀具基体成分均发生氧化反应。

图 3a、3b 和 3c 分别为陶瓷刀具在 973、1173 和 1273 K 温度下的 XRD 图谱。从图中可以看出, 当温度在 973 K 时, 刀具没有明显的氧化产物; 当温度上升到 1173 K 时, 刀具氧化产物中检测到 TiC 的氧化产物  $TiO_2$ , 但是仍有 TiC 存在, 当温度上升到 1273 K 时, 氧化产物检测发现只有  $TiO_2$  并未发现 TiC 的存在, 说明陶瓷材料中的 TiC 被完全氧化为  $TiO_2$ , 这也是陶瓷刀具由灰黑色变为白色的原因。此外, 陶瓷刀具

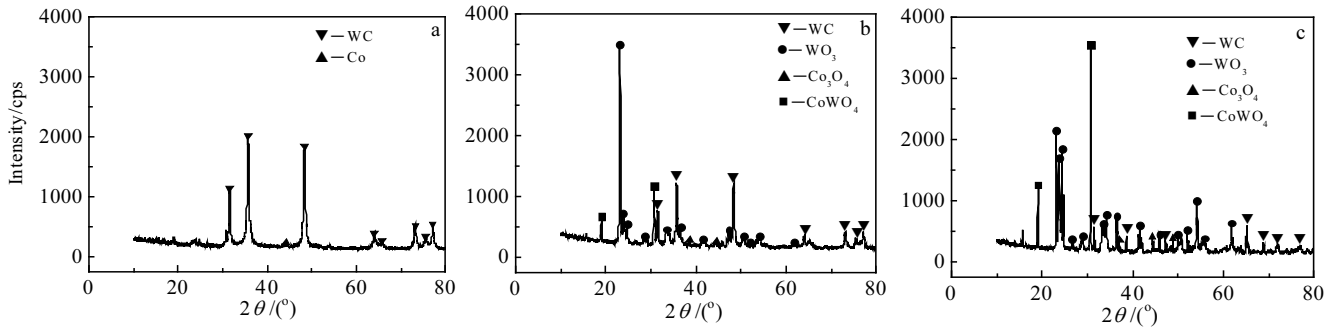


图 1 YG8 刀具材料在不同温度下的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of YG8 at different temperatures: (a) 873 K, (b) 973 K, and (c) 1273 K

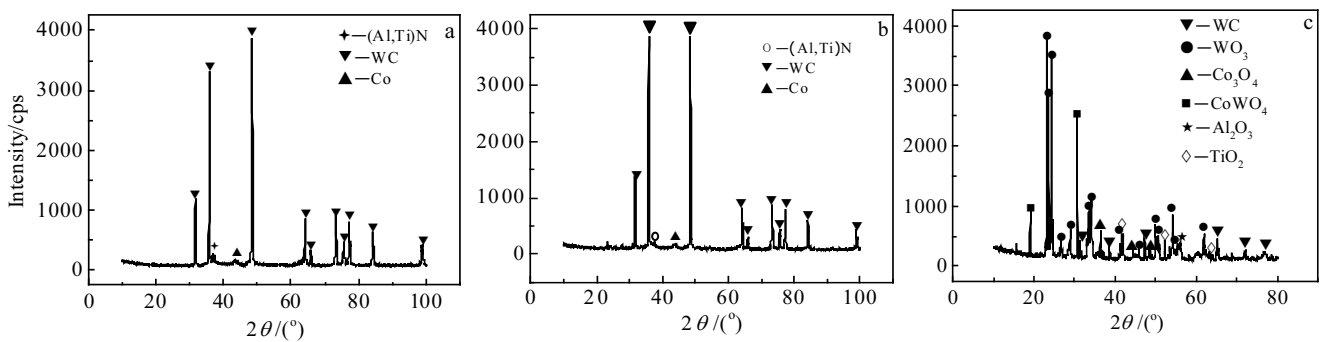


图 2 涂层刀具材料在不同温度下的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of coated carbide tool at different temperatures: (a) 973 K, (b) 1073 K, and (c) 1273 K

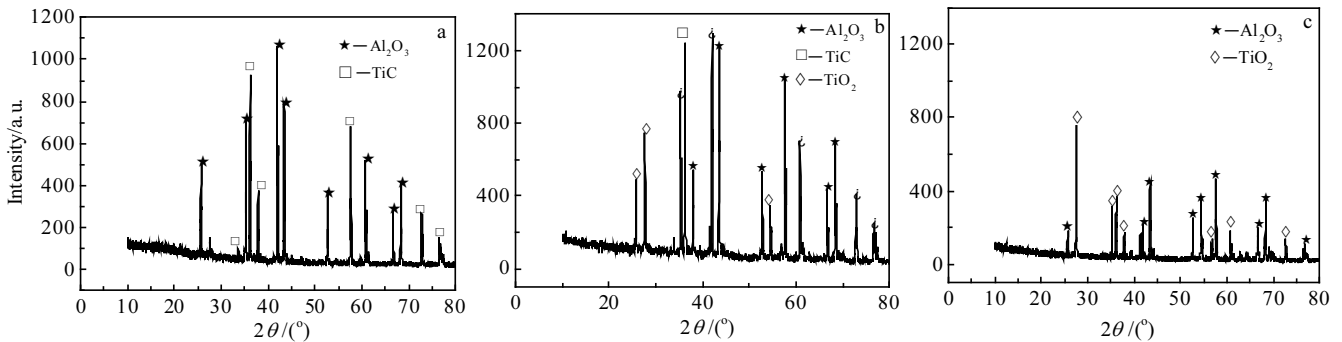


图 3 陶瓷刀具材料在不同温度下的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of ceramic tool oxidation products at different temperatures: (a) 973 K, (b) 1173 K, and (c) 1273 K

材料的基体  $Al_2O_3$  并未发生变化。因此，陶瓷刀具材料在氧化过程中表现出较强的抗氧化能力。

### 3.2 刀具材料抗氧化性分析

不同刀具材料在不同温度下的氧化增重曲线如图 4 所示。由图 4 可知，YG8 刀具材料的氧化增重规律表现为当温度小于 1000 K 时，刀具材料的氧化增重并不明显，在温度邻近 1000 K 时其氧化增重曲线开始出现明显的增加，出现氧化现象，且随着温度的上升氧

化增重急剧增加，当温度升高到邻近 1200 K 时，2 种刀具材料的氧化增重均达到峰值，这主要是因为刀具表面生成的  $WO_3$  在 1100 K 时发生升华现象<sup>[13]</sup>，使得刀具基体与空气中的氧气大面积接触，使刀具材料急剧氧化。当温度在 1200 K 时继续上升，氧化增重开始出现下降，这主要是因为高温所产生的氧化产物密集分布在刀具材料的表层形成致密的氧化薄膜，而致密的氧化薄膜使得空气中的氧气成分不容易直接与刀具

材料接触发生氧化反应, 高温下随着  $WO_3$  的升华及  $CO_2$  气体的逸出使得氧化增重出现了明显的下降。

涂层硬质合金刀具的氧化增重并没有出现类似于 YG8 刀具材料在 1000 K 时就出现氧化增重的情况, 而是在温度上升到邻近 1100 K 时, 才开始出现氧化增重, 且在此温度后, 其氧化增重随着温度的上升出现急剧的上升, 但其氧化增重的质量仍然在 YG8 刀具材料的质量之下, 而当温度上升到 1200 K 时, 其氧化增重继续增加, 此时氧化增重高于 YG8, 这主要是因为高温下, 刀具表面涂层中的 Al 氧化成  $Al_2O_3$  附着在刀具表面形成  $Al_2O_3$  氧化层, 对刀具基体起到良好的保护作用; 但是随着温度不断升高至 1100~1200 K 时, 氧气通过涂层的孔隙和缺陷进入到刀具基体部分, 使得基体氧化, 造成氧化层边缘开裂, 加剧了氧化反应的进行<sup>[14,15]</sup>。当温度高于 1200 K 时, 随着氧化反应的继续, 刀具材料出现热胀现象, 使得涂层出现严重的氧化脱落, 失去涂层的保护作用之后, 刀具基体材料与空气中的氧气大面积接触并发生反应, 导致氧化增重出现明显的增加; 这也是在 1273 K 高温下涂层硬质合金刀具材料发生大面积脱落的原因。

当温度小于 1100 K 时陶瓷刀具并没有明显的氧化增重, 当温度在 1100 K 继续升高, 陶瓷材料刀具的氧化增重开始缓慢增长, 这是因为试验所用陶瓷刀具基体为  $Al_2O_3$ , 所以陶瓷刀具表现出较强的抗氧化性能, 但是由于高温下陶瓷刀具中的 TiC 被氧化为  $TiO_2$ , 所以氧化增重曲线呈现缓慢增长的趋势。

### 3.3 氧化产物的 SEM 分析

由图 4 可知, YG8 材料在 973 K 之前的氧化增重并不明显。如图 5a、5b 和 5c 给出 YG8 刀具材料在 873、1173 和 1273 K 下的 SEM 照片。由图 5b 可知, 刀具材料加热到 1173 K 时, 刀具表面出现致密的氧化层, 且氧化层已经将整个刀具材料覆盖; 由图 5c 可知, 当温度继续上升到 1273 K 时, 氧化层中的氧化物颗粒变大, 且颗粒间出现明显的缝隙。原因在于: 一方面, 高温下一些氧化物在此温度下的状态为气态, 其中 WC 的氧化产物  $WO_3$  存在固态、气态 2 种形态, 在温度 1100 K 下, 固态的  $WO_3$  比气态的  $WO_3$  容易生成, 此时反应以生成固态的  $WO_3$  为主要反应, 当温度上升到 1200 K 时, 气态  $WO_3$  的生成反应容易发生, 所以在此温度下, 以生成气态  $WO_3$  为主, 气态  $WO_3$  的逸出致使紧密的氧化层出现缝隙; 另一方面, 固态  $WO_3$  在高温下会发生升华, 同样使致密的氧化层出现缝隙, 而氧气会通过缝隙渗入到刀具内部, 与刀具材料继续发生反应, 使得刀具材料的性能降低,  $WO_3$  以及  $Co_3O_4$

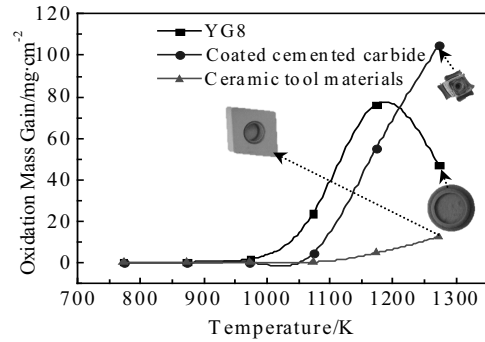


图 4 不同刀具材料随着温度变化的氧化增重曲线

Fig.4 Oxidation mass gain curves of different tool materials with temperatures

等产物会与氧气发生反应生成  $CoWO_4$ , 且伴随着  $CO_2$  的生成, 而  $CO_2$  的逸出同样会使促使缝隙的产生。  $WO_3$  的升华以及气态  $WO_3$ 、 $CO_2$  的生成都使得刀具材料的氧化增重降低, 这与图 4 的氧化增重曲线相吻合。

由图 4 的氧化增重曲线可知, 涂层硬质合金刀具在 1100 K 之前的氧化增重不明显, 刀具材料并没有发生明显的氧化现象, 而当温度升高到 1173 K 时, 刀具材料出现了明显的氧化现象。图 6a、6b 和 6c 给出涂层硬质合金刀具材料在 973、1173 和 1273 K 下的 SEM 照片。从图 6b 中可观察到未完全脱落的涂层仍残留在刀具材料的氧化表层上, 正是由于涂层的脱落才使刀具材料的氧化加剧; 图 6c 中当温度升高到 1273 K 时, 刀具材料的涂层已经完全脱落, 且刀具材料的基体已经被充分氧化, 其所形成的氧化物颗粒之间同样存在缝隙, 其原因与 YG8 刀具材料一致。

由图 4 的氧化增重曲线可知, 陶瓷刀具在 1073 K 时氧化增重不明显, 而当温度升高到 1173 K 时, 刀具材料的氧化增重曲线出现缓慢增长的趋势。图 7a、7b 和 7c 分别给出陶瓷刀具材料在 1073、1173 和 1273 K 下的 SEM 照片。由图 7b 和 7c 可以看出, 刀具材料在 1173 K 时, 刀具材料表面出现氧化产物, 并且颗粒变大, 当温度升高到 1273 K 时, 与氧化层基本没有变化。这主要是陶瓷的主要成分为  $Al_2O_3$  和 TiC, 只有 TiC 在 1173 K 时被氧化成  $TiO_2$ , 表现出较好的抗氧化性能。这与图 4 的氧化增重曲线相吻合。

从以上对各刀具材料的氧化分析中可知, 各刀具材料在高温状态下均表现出不同程度的氧化, 其中陶瓷刀具材料被氧化程度最弱; YG8 刀具材料在温度 973 K 下已出现轻微的氧化现象, 且在温度 1173 K 时氧化现象已非常剧烈; 涂层硬质合金刀具材料, 在温度达到 1173 K 时出现明显的氧化层, 且涂层开始出现

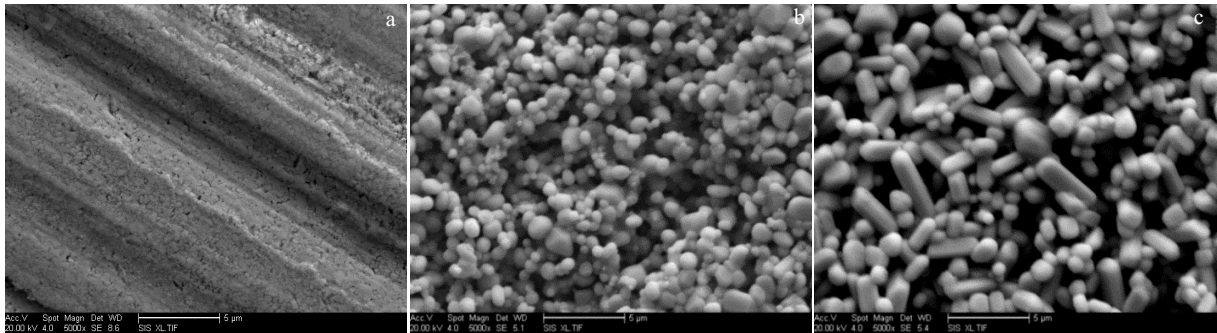


图 5 不同温度下 YG8 刀具材料的氧化形貌

Fig.5 Oxidation morphologies of YG8 at different temperatures: (a) 873 K, (b) 1173K, and (c) 1273 K

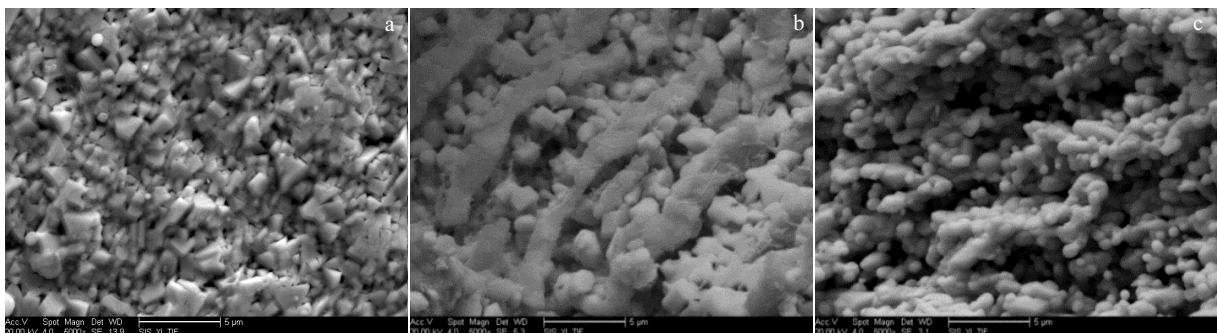


图 6 不同温度下涂层硬质合金刀具材料的氧化形貌

Fig.6 Oxidation morphologies of coated carbide tool at different temperatures: (a) 973 K, (b) 1173 K, and (c) 1273 K

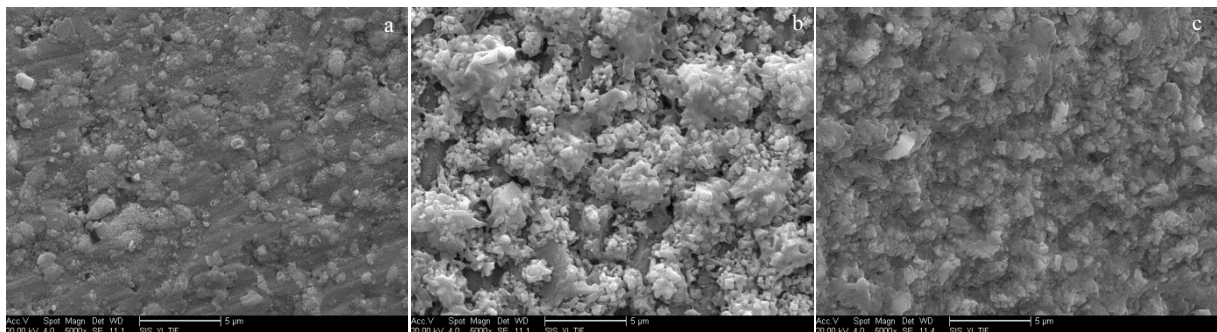


图 7 不同温度下陶瓷刀具材料的氧化形貌

Fig.7 Oxidation morphologies of ceramic tool at different temperatures: (a) 1073 K, (b) 1173 K, and (c) 1273 K

脱落的现象；当温度升高到 1273 K 时，刀具发生大面积的脱落现象。综上所述，刀具材料抗氧化性能的强弱顺序为：陶瓷刀具>涂层硬质合金>YG8。

#### 4 结 论

1) YG8 刀具材料在温度 973 K 下开始发生氧化反应，其中 WC 和 Co 分别被氧化成  $WO_3$ 、 $Co_3O_4$ ，且随着温度的升高，氧化行为更加剧烈，但是其氧化增重呈现先增加后减少的趋势，这是由于高温使得所生成的  $WO_3$  出现升华，且在此温度下开始生成气态的

$WO_3$  以及  $CO_2$ 。

2) 涂层硬质合金刀具材料相对于 YG8 刀具材料来说，在温度达到 1173 K 时已表现出明显的氧化行为，且涂层出现氧化脱落现象。由于涂层的氧化以及脱落使刀具基体材料发生剧烈的氧化，当温度升高到 1273 K 时，刀具材料出现了大面积的脱落现象。

3) 陶瓷刀具材料表现出了很好的抗氧化性能，基本没有出现氧化增重，只有其中所含的 TiC 被氧化成了  $TiO_2$ ，所选刀具材料的抗氧化性能的强弱顺序为：陶瓷刀具>涂层硬质合金>YG8。

## 参考文献 References

- [1] Wang Huiyang(王会阳), An Yunqi(安云岐), Li Chengyu(李承宇) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2011(S2): 482
- [2] Yang Qingqing(杨青青), Xiong Weihao(熊惟皓), Zhang Guopeng(张国鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(12): 2127
- [3] Guo Lingjun(郭领军), Guo Chen(郭琛), Li Hejun(李贺军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 111
- [4] Lin Dali(林大力). *China New Technologies and Products*(中国新技术新产品)[J], 2014(1): 149
- [5] Liao Y S, Shiue R H. *Wear*[J], 1996, 193(1): 16
- [6] Pan Yongzhi(潘永智), Ai Xing(艾兴), Zhao Jun(赵军) et al. *Tribology*(摩擦学报)[J], 2008, 28(1): 78
- [7] Jin Kuanghao(金狂浩), Chen Kanghua(陈康华), Zhu Changjun(祝昌军) et al. *Materials Science and Engineering of Power Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2012, 17(1): 437
- [8] Li L, He N. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2002 (129): 127
- [9] Zhao Jun(赵军), Zheng Guangming(郑光明). *Journal of Harbin University of Science and Technology*(哈尔滨理工大学学报)[J], 2011, 16(1): 9
- [10] Deng J, Liu L, Liu J et al. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*[J], 2005, 45(12): 1393
- [11] Chen Riyao(陈日曜). *Metal Cutting Theory*(金属切削原理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2002: 103
- [12] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Useful Inorganic Thermodynamic Data Handbook*(实用无机物热力学数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 714
- [13] Li Yousheng(李友生), Deng Jianxin(邓建新), Zhang Hui(张辉) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2009(2): 34
- [14] Xu Yinchao(徐银超), Chen Kanghua(陈康华), Wang Shequan(王社权) et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2011, 16(3): 425
- [15] Zhao Shilu(赵时璐), Zhang Jun(张钧), Chen Weihua(陈卫华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 341

## Oxidation Resistance of Tool Material Used for Cutting Inconel625

Liu Erliang, Liu Xia, Zhao Liguang, Han Jiadong, Wang Tengda, Liu Xianli  
(Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

**Abstract:** The possible oxidation reactions of different tool materials at high temperature were derived from the theory of Gibbs free energy function, and the experimental study on the high temperature oxidation of tool materials was carried out. Cemented carbide (YG8), coated cemented carbide and ceramic tool materials were used, and the oxidation products at high temperature were analyzed by SEM and XRD. The results show that the WC and Co of YG8 and coated cemented carbide are partially oxidized into  $WO_3$  and  $Co_3O_4$  in the high temperature oxidation tests, respectively. With the increase of temperature, oxidation behavior becomes more severe. For the ceramic tool, only TiC is oxidized into  $TiO_2$ , and the tool shows better oxidation resistance. The order of oxidation resistance of the three kinds of tool materials is as follows: ceramic cutting tools > coated cemented carbide > YG8.

**Key words:** tool materials; high temperature oxidation tests; oxidation products; oxidation resistance

---

Corresponding author: Liu Erliang, Ph. D., Associate Professor, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, P. R. China, E-mail: elliou@163.com