

ХИМИЧЕСКИЕ, ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА
С АЛЮМИНИЕМ

© 2019 г. С. Л. Силяков^{1*}, В. И. Юхвид¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: ssl@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 20.04.2018;
после доработки 31.05.2018;
принята в печать 20.06.2018

Изучены закономерности синтеза литых карбидовольфрамовых материалов в режиме горения смеси $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{Ca}/\text{C}$. Показано, что продуктами горения смеси являются литые карбиды вольфрама с примесью Al и оксидный раствор $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$, которые формируются в виде двух слоев. Обнаружено, что частичная замена алюминия на кальций в исходной смеси обеспечивает снижение содержания примесного алюминия в W–C. Литые карбидовольфрамовые материалы содержат до 2 вес. % углерода. Определен их химический, фазовый состав и микроструктура.

Ключевые слова: комплексный восстановитель, синтез, режим горения, фазоразделение, относительный разброс и выход, литые карбидовольфрамовые материалы.

DOI: 10.1134/S0207401X19010126

ВВЕДЕНИЕ

Карбиды вольфрама широко используются в промышленности для получения защитных покрытий на деталях машин и механизмов, которые в процессе эксплуатации подвергаются интенсивному износу и ударным воздействиям. Классическое получение этих материалов основано на плавлении или спекании в дуговой или угольной трубчатой печи сопротивления [1–4]. Используемые способы имеют высокую энергозатратность, сложный технологический процесс и оборудование. Магниетермический способ получения ультрадисперсного порошка карбида вольфрама в режиме горения показал высокую эффективность даже при наличии стадии кислотной отмычки оксида магния [5].

В настоящей статье изложены первые результаты исследований синтеза литых карбидовольфрамовых материалов методами СВС-металлургии. В качестве восстановителя в исходной СВС смеси термитного типа применяется комбинированный восстановитель (Al/Ca). Использование смеси $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{Ca}/\text{C}$ обеспечивает реализацию высоких температур горения смеси, а также высокую восстановительную способность в экзотермической окислительно-восстановительной реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА
И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве компонентов исходных высокоэкзотермических смесей термитного типа использовали порошки оксида вольфрама (VI) марки “Ч”, порошок алюминия марки АСД-1, гранулы кальция CAS 7440-70-2 (активность 99.1%) и графит марки ГМЗ с размером зерна 315/63 мкм. Перед смешиванием компоненты исходной смеси высушивали. Синтез осуществляли в “бомбе” постоянного давления (БПД). Во всех экспериментах сжигание экзотермической смеси проводили в графитовых стаканах с внутренним диаметром 40 мм и высотой 60 мм. Экзотермические смеси весом 50, 100 и 150 г засыпали в стаканы при плотности засыпки 1.98–2.00 г/см³. Воспламенение осуществлялось с использованием вольфрамовой спирали. Сжигание смесей выполняли в атмосфере технического азота при начальном давлении газа 0.1–6.0 МПа.

В экспериментах фиксировали относительную потерю массы (η_1) и относительный выход металлокерамической фазы в слиток (η_2), которые рассчитывали по формулам:

$$\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1] \cdot 100\%;$$

$$\eta_2 = m_3/m_1,$$

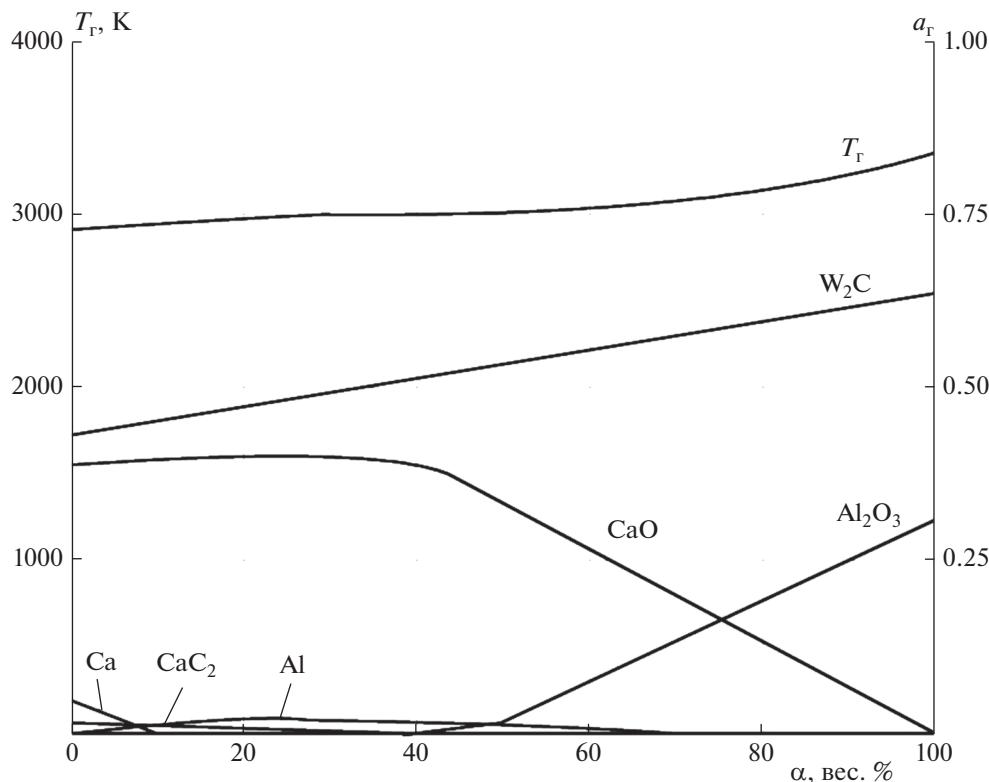


Рис. 1. Влияние соотношения весовых долей (α) смесей $WO_3 : Ca : C = 0.647 : 0.336 : 0.017$ и $WO_3 : Al : C = 0.790 : 0.180 : 0.030$ на расчетные значения адиабатической температуры горения (T_f), суммарного количества газообразных продуктов реакции (a_f) и состава конденсированных продуктов реакции (α) при $P_0 = 5$ МПа. Исходный состав: $\alpha(WO_3/Al/C) + (100 - \alpha)(WO_3/Ca/C)$.

где, m_1 – вес исходной смеси, m_2 – вес продуктов горения, m_3 – вес слитка металлокерамического материала.

Продукты синтеза исследовали методами классического химического анализа, металлографии и рентгеновского анализа. Микроструктура литых материалов исследовалась с помощью автотемпературного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus, Германия. Расчет адиабатических температур горения выполнен с использованием программы Thermo.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительный термодинамический анализ состава $WO_3/Ca/Al/C$ показал, что расчетные адиабатические температуры горения для любых весовых соотношений (α) многокомпонентных экзотермических смесей $WO_3 : Ca = 0.647 : 0.336 : 0.017$ и $WO_3 : Al : C = 0.790 : 0.180 : 0.030$ лежат в диапазоне 2900–3500°C (рис. 1). В ходе термодинамического расчета определено, что расчетное суммарное количество газообразных продуктов реакции (a_f) не превышает 2 вес. %. Низкие расчетные значения суммарного количества газо-

образных продуктов реакции (a_f) позволяют ожидать фиксацию относительно низких значений величин разброса (η_1) в эксперименте. Расчетные значения адиабатических температур превышают температуру плавления конечных продуктов синтеза ($T_{W_2C} = 3053$ К, $T_{CaO} = 2853$ К, $T_{Al_2O_3} = 2318$ К и т.д.), позволяя синтезировать целевые продукты горения в литом виде. Однако, превышение расчетных адиабатических температур над температурами плавления незначительно, что серьезно усложняет процесс получения литых карбидов вольфрама, поскольку в реальном эксперименте превышение может существенно сократиться. Анализ диаграммы состояния двойных оксидов Al_2O_3-CaO показал, что в случае образования фазы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ при содержании Al_2O_3 от 44 до 56 мас. % образуется эвтектика с температурой плавления 1300–1500°C. В этом случае создаются благоприятные условия для улучшения фазоразделения (гравитационной сепарации) при синтезе литых карбидовольфрамовых материалов [6].

Горение экзотермической смеси $WO_3/Ca/Al/C$ как и других СВС смесей термитного типа сопровождается диспергированием и разбросом расплава продуктов горения [7]. Определяющим параметром

для снижения степени разброса является величина начального давления азота (рис. 2). Избыточное начальное давление азота 1 МПа подавляет разброс и переводит процесс горения в управляемый стационарный режим синтеза. Аналогичное положительное влияние начального давления зафиксировано и на величину выхода литого карбидовольфрамового слитка. Так, в области начальных давлений $P_0 \geq 4.0$ МПа выход литого карбидовольфрамового слитка достигает своего максимума и далее меняется незначительно. При этом величина начального давления в 5 МПа является оптимальной для последующих серий экспериментов, поскольку обеспечивает максимальный выход литого карбидовольфрамового материала в слиток при минимальном разбросе.

Горение экзотермических смесей $\text{WO}_3 : \text{Al} : \text{C} = 0.794 : 0.185 : 0.021$ и $\text{WO}_3 : \text{Ca} : \text{C} = 0.647 : 0.336 : 0.017$ осуществляется при любом соотношении (α) между ними. Однако фазоразделение продуктов горения возможно лишь в диапазоне $0 \leq \alpha \leq 0.75$. При $\alpha \geq 0.75$ фазоразделение полностью отсутствует, а конечный продукт имеет литую керметную структуру. По мере возрастания доли $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C}$ в смеси средняя линейная скорость горения возрастает от 0.8 до 2.8 см/с. Кроме того, по данным химического анализа увеличение доли $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C}$ в исходной смеси приводит к увеличению содержания углерода и примесного алюминия в литых карбидовольфрамовых материалах (рис. 3).

Для дальнейших исследований была выбрана смесь $[0.5(\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C}) + 0.5(\text{WO}_3/\text{Ca}/\text{C})]$. Такое соотношение обеспечивает оптимальный выход литого карбида вольфрама в слиток при содержании общего углерода 1.1 вес. % и минимальное для этой серии содержание примесного алюминия 0.7 вес. %.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) карбидовольфрамовый слиток состоит из смеси двух фаз — $\text{W}_2\text{C}_{0.84}$ и W (рис. 4a). Оксидный материал (рис. 4b) в своем составе содержит набор трех основных фаз: CaO , $\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Предпочтительным приемом для повышения доли углерода в химическом составе литых карбидов вольфрама является непосредственное введение в экзотермическую смесь $0.5(\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C}) + 0.5(\text{WO}_3/\text{Ca}/\text{C})$ избыточного сверх стехиометрического содержания углерода (рис. 5). В ходе синтеза по мере увеличения содержания углерода ($\Delta[\text{C}]$) в исходной смеси достигаются два концентрационных предела. При $\Delta[\text{C}] > 2.5$ прекращается гравитационная сепарация с образованием литых продуктов. Семикратное увеличение относительно стехиометрического содержания углерода в исходной смеси термитного типа делает распространение фронта горения невозможным. Избыточное содержание углерода ($\Delta[\text{C}]$) в экзотермической смеси термитного типа оказывает положительное воздействие

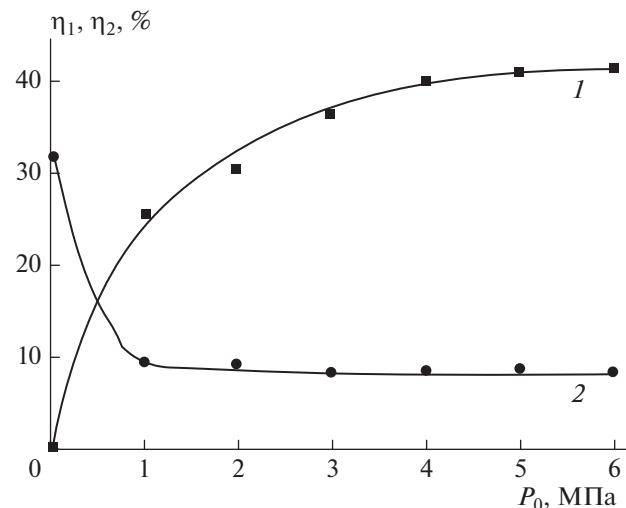


Рис. 2. Влияние начального давления азота: 1 — на относительный выход карбидовольфрамового материала в слиток (η_2); 2 — на глубину разброса при горении (η_1); $M_0 = 50 \text{ г}$, $d_c = 90/63 \text{ мкм}$.

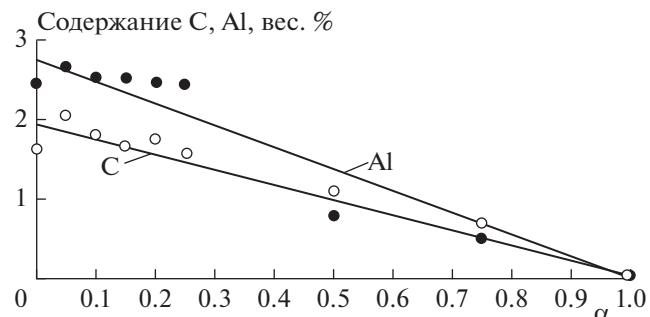


Рис. 3. Влияние соотношения весовых долей (α) смесей $\text{WO}_3 : \text{Al} : \text{C} = 0.794 : 0.185 : 0.021$ и $\text{WO}_3 : \text{Ca} : \text{C} = 0.647 : 0.336 : 0.017$ на содержание примесного алюминия и углерода в литом карбидовольфрамовом слитке. Исходная смесь: $\alpha(\text{WO}_3/\text{Ca}/\text{C}) + (1 - \alpha)(\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C})$; $P_0 = 5.0 \text{ МПа}$, $M_0 = 50 \text{ г}$.

на химический состав синтезированных литых карбидов: рост связанного углерода до 2.2 вес. % при одновременном снижении содержания примесного алюминия в химическом составе.

Другое положительное воздействие на процесс синтеза литых карбидов оказывает исходный вес экзотермической смеси термитного типа (табл. 1). Экспериментально установлено, что увеличение веса экзотермической смеси способствует улучшению процесса фазоразделения при незначительном увеличении глубины разброса. При этом химический состав литых карбидовольфрамовых материалов меняется незначительно.

По данным спектральной электронной микроскопии и металлографии микроструктура карбидовольфрамового материала, синтезированного из

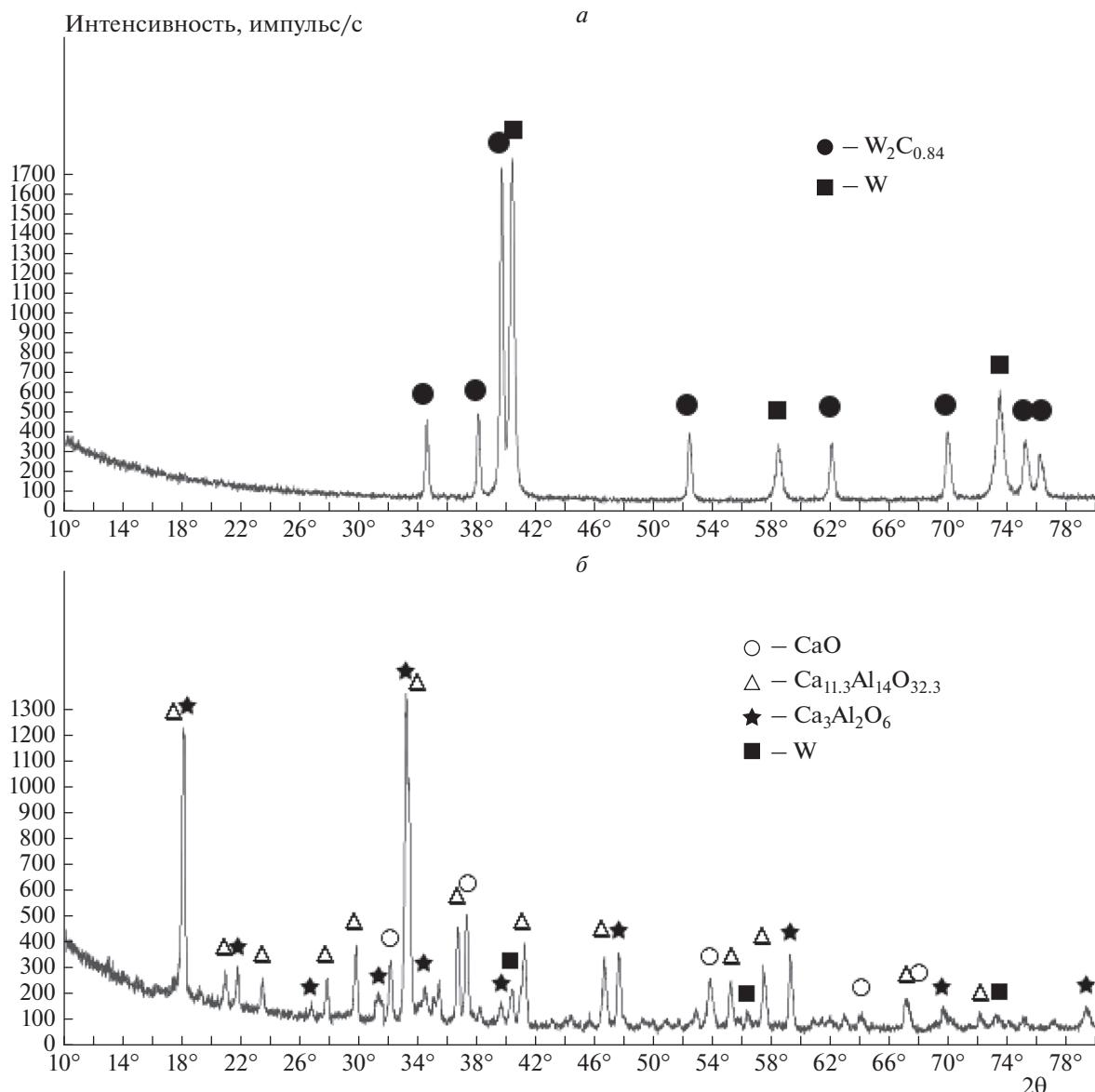


Рис. 4. Фазовый состав синтезированного литого карбидовольфрамового слитка (*a*) и оксидного (*б*) материала. Исходная смесь: 0.5(WO₃/Al/C) + 0.5(WO₃/Ca/C); P₀ = 5.0 МПа, M₀ = 50 г.

Таблица 1. Влияние исходного веса экзотермической смеси WO₃ : Al : Ca : C = 0.705 : 0.090 : 0.164 : 0.041 на относительный выход карбидовольфрамового материала в слиток (η₂), глубину разброса при горении (η₁) и химический состав литого слитка. P₀ = 5.0 МПа, M₀ = 50 г, d_c = 90/63 мкм

Вес смеси, M ₀ , г	Глубина разброса, η ₁ , %	Относительный выход материала, η ₂ , %	C, вес. %	Al, вес. %	Ca, вес. %	C _{cb} , вес. %	O, вес. %	Fe, вес. %	W, вес. %
50	3.5	41.0	1.91	0.35	0.05	0.03	0.31	0.18	остальное
100	4.6	42.81	2.01	0.30	0.08	0.03	0.41	0.14	остальное
150	6.46	47.41	2.09	0.35	0.14	0.025	0.61	0.14	остальное

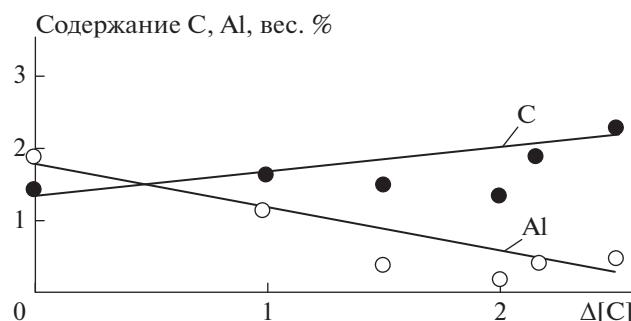


Рис. 5. Влияние избыточного содержания углерода ($\Delta[\text{C}]$) в смеси $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{Ca}/\text{C}$ на содержание примесного алюминия и углерода в литом слитке карбидовольфрамового материала; $\Delta[\text{C}]_0 = \text{WO}_3 : \text{Al} : \text{Ca} : \text{C} = 0.72 : 0.09 : 0.17 : 0.02$; $P_0 = 5.0 \text{ МПа}$, $M_0 = 50 \text{ г}$.

смеси $\text{WO}_3 : \text{Al} : \text{Ca} : \text{C} = 0.705 : 0.090 : 0.164 : 0.041$ при начальном весе 150 г, состоит из зерен $\text{W}_2\text{C}_{0.48}$ различного размера и формы и эвтектики $\text{W} + \text{W}_2\text{C}_{0.48}$ (рис. 6). Измерение микротвердости показало, что зерна $\text{W}_2\text{C}_{0.48}$ имеют твердость 156–176 ГПа, эвтектика – 70–93 ГПа и смесь мелких зерен и эвтектики 82–138 ГПа. Результаты рентгенофазового анализа показали, что синтезированный литой карбидовольфрамовый материал состоит из смеси двух фаз $\text{W}_2\text{C}_{0.84}$ и W . Вид рентгенограммы аналогичен рентгенограмме, представленной на рис. 4а.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных исследований по синтезу литых карбидовольфрамовых материалов при использовании сопряженных металлов-восстановителей было выявлено частичное совпадение между экспериментальными и расчетными

данными. В действительности синтез литых карбидовольфрамовых материалов возможен лишь в области $0.5 \leq \alpha \leq 1.0$ (рис. 2), а не для всех значений α , как предполагалось по результатам термодинамического расчета. Полнота выхода литых металлокерамических материалов осложнена образованием тугоплавкой керамики с высокой температурой плавления. В этих условиях температурный диапазон существования керамики в жидкофазном состоянии крайне узок, что приводит к блокировке процесса фазоразделения металлокерамических от керамических конечных продуктов синтеза в реакционном объеме. В ходе синтеза полнота выхода литых карбидовольфрамовых материалов ограничивается 65–71% от расчетного. Оставшаяся часть карбидовольфрамового материала по данным рентгенофазового анализа содержитится в составе оксидной фазы (рис. 4б). Сам литой керамический оксидный материал, сформированный на базе раствора двух фаз CaO и Al_2O_3 – метастабилен. В среде воздуха синтезированный оксид кальция вступает в реакцию с водяным паром с образованием гидрооксида кальция. С течением времени литой плотный стеклоподобный материал превращается в рыхлый порошкообразный продукт.

Как показали эксперименты, изменением доли состава $\text{WO}_3/\text{Ca}/\text{C}$ в смеси $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{Ca}/\text{C}$ (на практике – изменением соотношения между алюминием и кальцием), обеспечивается снижение примесного алюминия в литых металлокерамических продуктах горения. При этом содержание кальция в качестве примеси в этом случае остается незначительным (см. табл. 1).

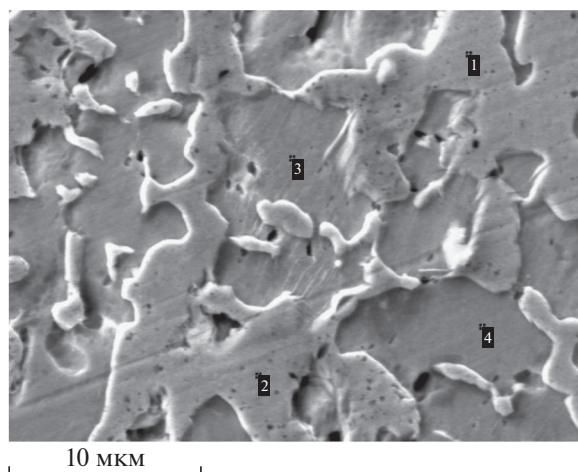


Рис. 6. Микроструктура карбидовольфрамового материала. Шлиф травленного образца. Исходная смесь: $\text{WO}_3 : \text{Al} : \text{Ca} : \text{C} = 0.705 : 0.090 : 0.164 : 0.041$; $P_0 = 5.0 \text{ МПа}$, $M_0 = 150 \text{ г}$, $d_c = 90/63 \text{ мкм}$.

Спектр	C	O	Al	W	Σ
1	0.80	0.43	0.82	97.85	100.00
2	1.17	0.34	0.83	97.61	100.00
3	3.48	0.34	0.61	95.57	100.00
4	3.46	0.31	0.63	95.60	100.00
Значение	2.23	0.37	0.75	96.66	100.00
Стандартное отклонение	1.44	0.05	0.15	1.24	
max	3.48	0.43	0.92	97.85	
min	0.80	0.31	0.61	95.57	

ВЫВОДЫ

1. Показано, что продуктами горения смеси $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{Ca}/\text{C}$ под давлением азота являются лигатуры материалов: карбидовольфрамовый материал, содержащий W, C и примесь Al, и оксидный раствор $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$, которые формируются в виде двух слоев.

2. Обнаружено, что уменьшение доли алюминия в комплексном восстановителе Al/Ca обеспечивает снижение содержания примесного алюминия в карбидовольфрамовом материале.

3. Установлено, что с ростом содержания графита в исходной экзотермической смеси термитного типа $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{Ca}/\text{C}$ содержание углерода в литом карбидовольфрамовом материале возрастает до 2 вес. %, при этом содержание примесного Al не превышает 0.2–0.3 вес. %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 17-08-00903.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киффер Р., Шварцкопф П.* Твердые сплавы. М.: Металлургиздат, 1957.
2. *Киффер Р., Бенезовский Ф.* Твердые материалы. М.: Металлургия, 1968.
3. *Стормс Э.* Тугоплавкие карбиды. М.: Мир, 1970.
4. *Самсонов Г. В., Витрянок В. К., Чаплыгин Ф. И.* Карбиды вольфрама. Киев: Наук. думка, 1974.
5. *Боровинская И. П., Игнатьева Т. И., Вершинников В. И., Сачкова Н. В.* // Неорганич. материалы. 2004. Т. 40. № 10. С. 1190.
6. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5 Двойные системы. Ч. 1. Л.: Наука, 1985. С. 125.
7. *Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В., Максимов Ю. М., Юхвид В. И.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: ИД Дом МИСиС, 2011.