

СИНТЕЗ ЛИТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА С НИКЕЛЕВОЙ СВЯЗКОЙ МЕТОДОМ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

© 2020 г. С. Л. Силяков^{1*}, В. И. Юхвид¹, Н. Ю. Хоменко¹, Т. И. Игнатьева¹, Н. В. Сачкова¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 05.06.2019;
после доработки 05.06.2019;
принята в печать 20.06.2019

Экспериментально показана возможность синтеза литых композиционных материалов W–C–Ni методами СВС-металлургии из высокоэкзотермических смесей на основе оксидов WO₃ и NiO и комплексного восстановителя, состоящего из Al, Ca и графита, при повышенном давлении газа (азота). Показано, что при вариации соотношения WO₃ и NiO, содержания углерода, алюминия и кальция в широких интервалах их значений исходные смеси сохраняют способность к горению, а температура горения превышает температуру плавления композиционного и шлакового (оксидного) продуктов горения. Под действием гравитации происходит сепарация расплавов композиционного материала и шлака, а при последующем охлаждении – формирование их структуры. В работе изучены закономерности горения смесей, гравитационной сепарации продуктов горения, формирования их состава и структуры.

Ключевые слова: СВС-металлургия, горение, литой композиционный материал, экзотермическая смесь термитного типа, комплексный восстановитель.

DOI: 10.31857/S0207401X20090113

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы (КМ) на основе карбидов вольфрама используют для получения покрытий, наносимых на детали машин и механизмов, с целью их защиты от интенсивного износа. Наиболее часто применяется релит в сочетании с кобальтовой связкой [1–4]. Высокая стоимость кобальта вынуждает заменять его близкими по свойствам металлами, в частности никелем. Сравнительные испытания двух сплавов, WC–Co и WC–Ni, показывают преимущество первого из них по прочности, твердости и износостойкости по сравнению со сплавом с никелевой связкой [5, 6]. Однако в ряде случаев при изготовлении деталей механизмов или нанесении покрытий при помощи пламенного или высокоскоростного газоплазменного напыления сплавы на основе WC–Ni не имеют конкуренции. В этом случае детали механизмов способны противостоять воздействию коррозии в условиях интенсивного износа [7–12].

Основным методом получения карбида вольфрама (WC), релита (WC–W₂C) и их сплавов с никелем является порошковая металлургия [5]. Перспективу промышленного освоения имеют и другие мето-

ды [12–15]. В настоящей статье приведены результаты исследований по синтезу литых КМ (WC–Ni) методами СВС-металлургии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве компонентов исходных высокоэкзотермических смесей термитного типа использовали порошки оксидов вольфрама(VI) и никеля(II) марки “Ч”, порошок алюминия марки АСД-1, кальций гранулированный марки CAS 7440-70-2 (активность – 99.1%) и графит марки ГМЗ с размером зерна 90/63 мкм. Перед смешением компоненты исходной смеси высушивали. Синтез осуществляли в бомбе постоянного давления. Во всех экспериментах сжигание экзотермической смеси осуществляли в графитовых стаканах внутренним диаметром 20 мм и высотой 60 мм. Порошки экзотермических смесей весом 30 г засыпали в стаканы при плотности засыпки 1.98–2.00 г/см³. Воспламенение осуществлялось вольфрамовой электроспиралью. Горение смесей осуществляли в атмосфере технического азота при начальном давлении газа 5.0 МПа. После горения и охлаждения продукт горения имел вид

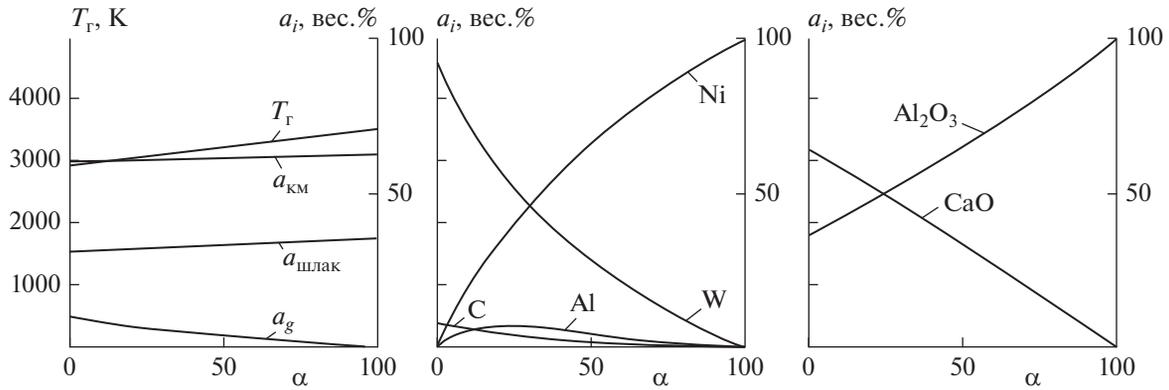


Рис. 1. Влияние соотношения весовых долей (α) на равновесную адиабатическую температуру горения (T_g), соотношение фаз (a), состав целевого (b) и шлакового (g) продуктов горения. Исходный состав $WO_3/Al/Ca/C + \alpha(NiO/Al)$ при соотношениях реагентов в смесях $WO_3 : Al : Ca : C$ и $NiO : Al$, равных $0.705 : 0.090 : 0.164 : 0.041$ и $0.806 : 0.194$ соответственно; $P_0 = 5$ МПа; a_g – суммарное количество газообразных продуктов реакции, $a_{км}$ – суммарное количество элементов КМ (W, Ni, C, Al), $a_{шлак}$ – суммарное количество оксидных продуктов реакции (Al_2O_3, CaO).

литого двухслойного слитка с верхним шлаковым слоем и нижним слоем из КМ на основе W–C.

В экспериментах проводили видеосъемку, определяли скорость (u) и пределы горения, относительную потерю массы (η_1) и относительный выход композиционного материала в слиток (η_2), которые рассчитывали по следующим формулам:

$$u_i = H/t, \quad \eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1] \cdot 100\%, \\ \eta_2 = (m_3/m_1) \cdot 100\%,$$

где H_i – высота слоя экзотермической смеси, t_i – время горения слоя смеси, m_1 – вес исходной смеси, m_2 – вес продуктов горения, m_3 – вес композиционного материала.

Продукты синтеза исследовали методами классического химического и рентгенофазового анализов. Микроструктура литых материалов исследовалась с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus (Германия).

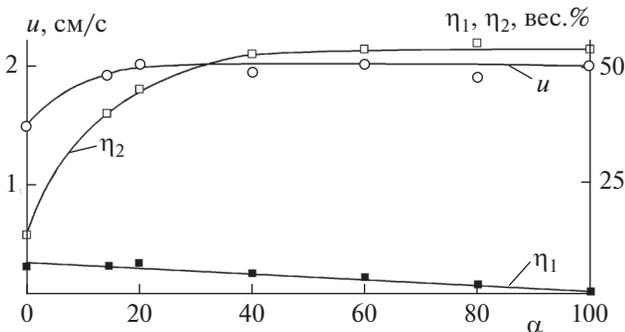


Рис. 2. Влияние соотношения весовых долей (α) на параметры u , η_1 и η_2 . Исходная смесь, соотношения реагентов и начальное давление те же, что и для рис. 1.

Расчет адиабатических температур горения выполнен с использованием программы Thermo [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный состав и оптимальные соотношения между компонентами экзотермической смеси термитного типа $WO_3 : Al : Ca : C$ в соотношении $0.705 : 0.090 : 0.164 : 0.041$ были получены в ходе исследовательской работы [17]. В первой серии экспериментов в исходный состав $WO_3/Al/Ca/C$ вводили смесь $NiO : Al$ состава $0.806 : 0.194$, продукты сгорания которой являются источником никеля.

Термодинамический расчет исследуемого состава $[(WO_3/Al/Ca/C) + \alpha(NiO/Al)]$ показал, что при всех значениях весовых соотношений α температуры горения составов превышают температуру плавления конечных продуктов синтеза (рис. 1). Согласно термодинамическому расчету продуктами горения являются два расплава: W–C–Ni с примесью Al и Al_2O_3 –CaO.

Экспериментальные исследования процесса горения экзотермической смеси $[(WO_3/Al/Ca/C) + \alpha(NiO/Al)]$ показали, что горение осуществляется при любом соотношении α , а продукты горения имеют литой вид. При увеличении доли NiO/Al в исходной смеси значения скорости горения u и относительный выход η_2 КМ в слиток возрастают на начальном участке, а далее изменяются незначительно (рис. 2). При этом относительная потеря массы η_1 при горении монотонно снижается.

Исследование зависимости химического состава литых металлокерамических продуктов в диапазоне $5 \leq \alpha \leq 25$ вес.% от соотношения NiO/Al в смеси $WO_3/Al/Ca/NiO/C$ выявили линейное увеличение содержания никеля в синтезированном КМ с увеличением α (рис. 3). Увели-

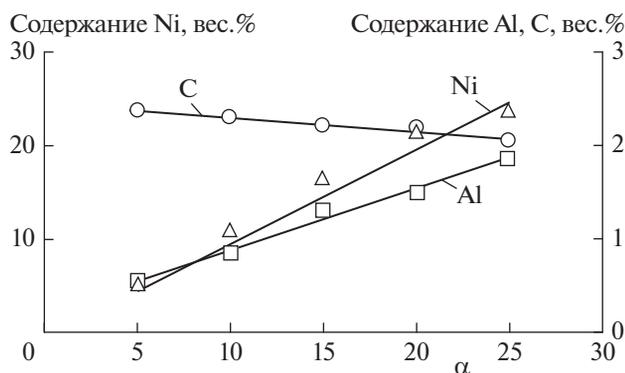


Рис. 3. Влияние соотношения весовых долей (α) на химический состав литого КМ. Исходная смесь, соотношения реагентов и начальное давление те же, что и для рис. 1.

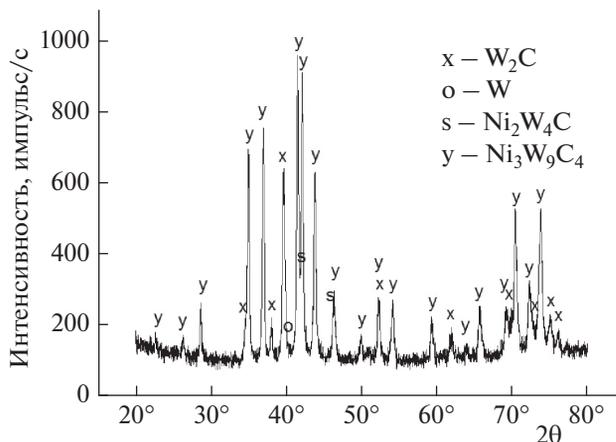


Рис. 4. Дифрактограмма литого КМ для $\alpha = 15$ вес. %.

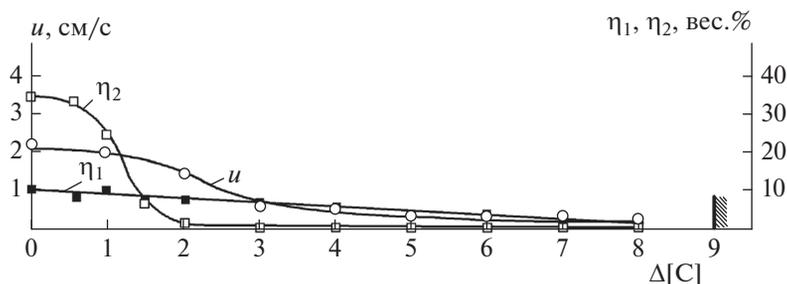


Рис. 5. Влияние избыточного содержания углерода $\Delta[C]$ в исходной смеси на параметры u , η_1 и η_2 . Исходная смесь $WO_3 : Al : Ca : C : NiO$ состава 0.599 : 0.106 : 0.139 : 0.035 : 0.121; $\Delta[C] = 0 \equiv \alpha = 15$ вес. % (рис. 2–4).

чение доли NiO/Al приводит к росту содержания никеля в литом КМ от 5 до 24 вес.%. Вместе с тем в литом КМ отмечается линейное увеличение содержания примесного алюминия и уменьшение содержания углерода. Для второй серии экспериментов в качестве базовой выбрана смесь [85% ($WO_3/Al/Ca/C$) + 15% (NiO/Al)]. Согласно химическому и рентгеновскому анализу литой КМ, полученный из этой смеси, содержит 2.2 вес.% углерода и включает в себя четыре основные фазы: W_2C , W , Ni_2W_4C , $Ni_3W_9C_4$ (рис. 4).

Для повышения содержания связанного углерода в КМ в базовую смесь вводили в избытке углерод ($\Delta[C]$). Введение $\Delta[C]$ в исходную смесь значительно повлияло на характеристики процесса (рис. 5). С увеличением $\Delta[C]$ в исходной смеси значения параметров u и η_1 снижаются. При $\Delta[C] > 2.0$ продукт горения имеет вид спеченного “кермета”. При $\Delta[C] = 9.0$ достигается концентрационный предел горения, и экзотермическая смесь воспламеняется, а затем затухает. Из рис. 6 следует, что с ростом $\Delta[C]$ повышается содержание углерода в литом КМ, и при $\Delta[C] = 2.2$ вес.% его значение достигает 4.2 вес.%. При этом содержание примесных алюминия и каль-

ция в литом КМ также повысилось. Литой материал, полученный из этой смеси, сформирован из четырех фаз: WC , W_2C , $Ni_3W_{10}C_{3,4}$ и Ni_3Al (рис. 7).

Третья серия экспериментов направлена на снижение содержания примесного Al в литом КМ за счет уменьшения содержания алюминия в составе исходной смеси $WO_3/Al/Ca/C/NiO$ (табл. 1). Для третьей серии экспериментов был выбран состав с $\Delta[C] = 1.8$. При увеличении дефицита алюминия в смеси от -2.5 до -7.5 вес.% содержание Al в литом КМ снижается от 1.28 до 0.46 вес.%, а содержание углерода достигает максимума — 3.95 вес.% (табл. 1). Микроструктура и карта распределения элементов, состав структурных составляющих в литом КМ и его рентгенограмма представлены соответственно на рис. 8, 9 и 10. Из анализа карты, представленной на рис. 8, следует, что вольфрам локализован в ограненных зернах и зернах кружевной формы. Там же локализован углерод. По данным микроанализа и рентгенофазового анализа (рис. 9 и 10) они представляют собой фазы WC (крупные зерна), W_2C (мелкие зерна) и $Ni_3W_{10}C_{3,4}$ (кружевные зерна). Границы между зернами содержат раствор W и Al в Ni (рис. 8, 10).

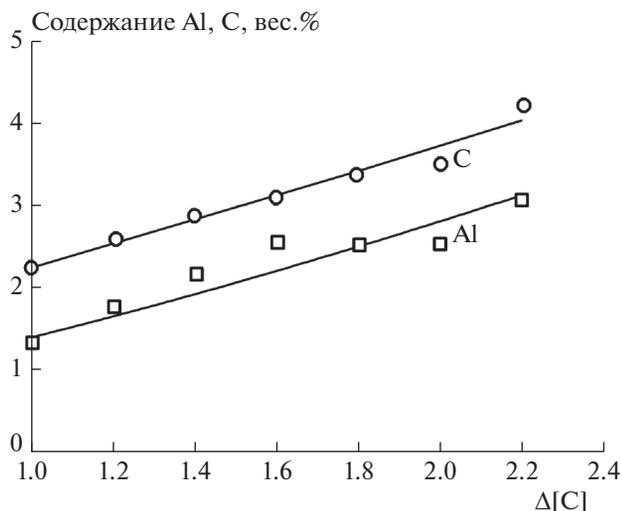


Рис. 6. Влияние избыточного содержания углерода $\Delta[C]$ на химический состав литого КМ.

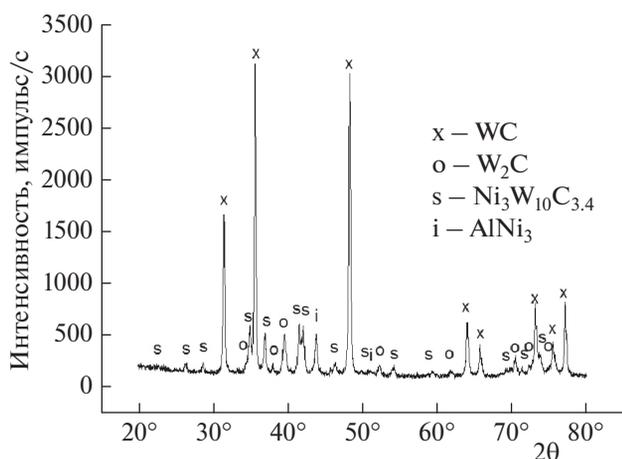


Рис. 7. Дифрактограмма литого КМ; $\Delta[C] = 1.8$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально и методами термодинамики показано, что смесь сохраняет способность к горению при любых соотношениях между соста-

вами WO₃/Al/Ca/C и NiO/Al, а температура их горения превышает температуру плавления продуктов горения, композиционного материала и шлака. Под действием гравитации происходит сепарация расплавов композиционного материала и шлака, а при последующем охлаждении – формирование их структуры. По данным химического и рентгенофазового анализов и электронной микроскопии, а также по результатам термодинамического расчета слой композиционного материала сформирован из целевых элементов W, C и Ni, а также включает примеси Al и O. Шлаковый слой после кристаллизации представляет собой твердый оксидный раствор Al₂O₃ и CaO. По данным термодинамических исследований газовые продукты горения содержат до 4% CO, до 3% Al₂O от веса смеси, а также пары металлов (Al, Ca, Ni).

Из сопоставления содержания W, Ni C и Al в исходной смеси и в продуктах горения следует, что в процессе химического превращения и постпроцессах W и Ni почти целиком переходят в слиток композиционного материала, а углерод значительно расходуется на восстановление WO₃ и NiO, что приводит к дефициту C и появлению Al в композиционном материале, а также появлению CO в газовой фазе.

Экспериментально показано, что дефицит углерода и содержание примесного алюминия в литом КМ удается существенно уменьшить при создании избытка углерода и дефицита Al в исходной смеси (рис. 6, табл. 1). Еще одним приемом повышения содержания углерода в КМ является использование углерода в виде графита с размером частиц ~100 мкм [18].

Схема химического превращения для исследуемой смеси WO₃/Al/Ca/C/NiO может быть представлена в виде

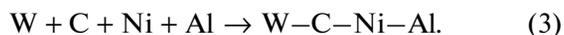
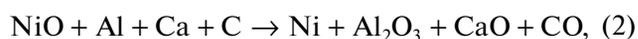
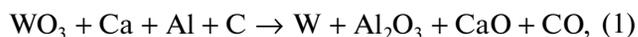


Таблица 1. Влияние недостатка алюминия в исходной смеси WO₃ : Al : Ca : C : NiO состава 0.579 : 0.106 : 0.135 : 0.067 : 0.113 на химический состав литых КМ и параметры синтеза; P₀ = 5 МПа

$\Delta[Al]$	Доля Al в исходной смеси, вес. %	Относительная потеря массы (η_1), %	Относительный выход КМ в слиток (η_2), %	Содержание Al в слитке, вес. %	Содержание C в слитке, вес. %	Содержание Ni в слитке, вес. %	Содержание W в слитке, вес. %
-2.5	10.04	11.37	46.90	1.28	3.21	15.80	остальное
-5.0	9.81	12.46	46.76	0.58	3.48	18.60	–
-7.5	9.57	9.52	47.32	0.53	3.95	17.50	–
-10.0	9.34	7.36	47.45	0.47	3.42	16.20	–
-15.0	8.87	6.05	45.32	0.46	3.24	16.00	–

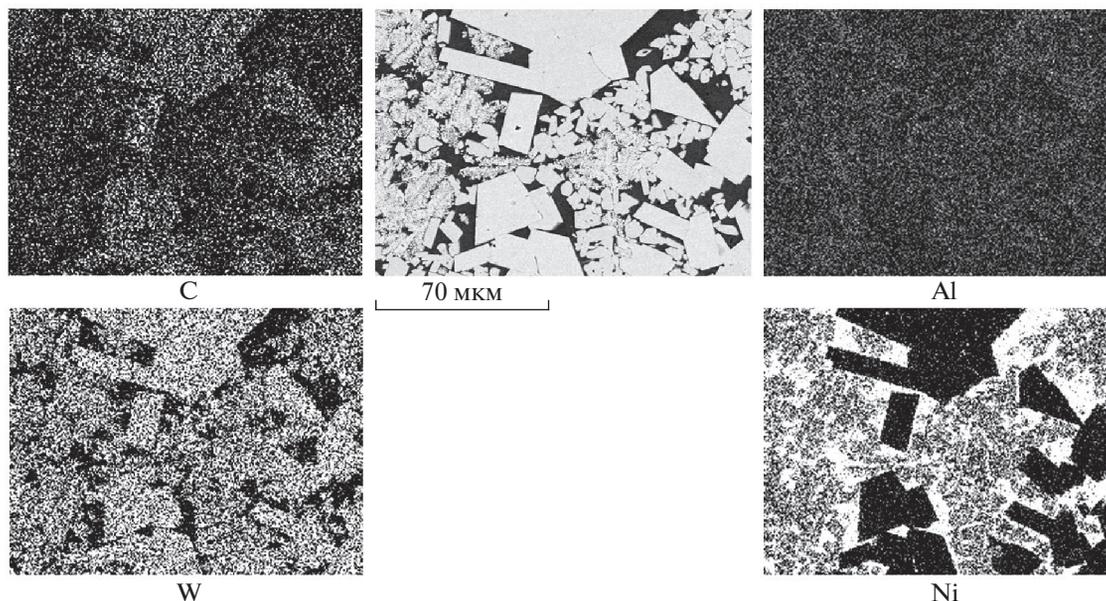


Рис. 8. Карта распределения элементов в литом КМ. Исходная смесь $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{Ca}/\text{C}/\text{NiO}$ при $\Delta[\text{Al}] = -7.5$ вес. % (см. табл. 1).

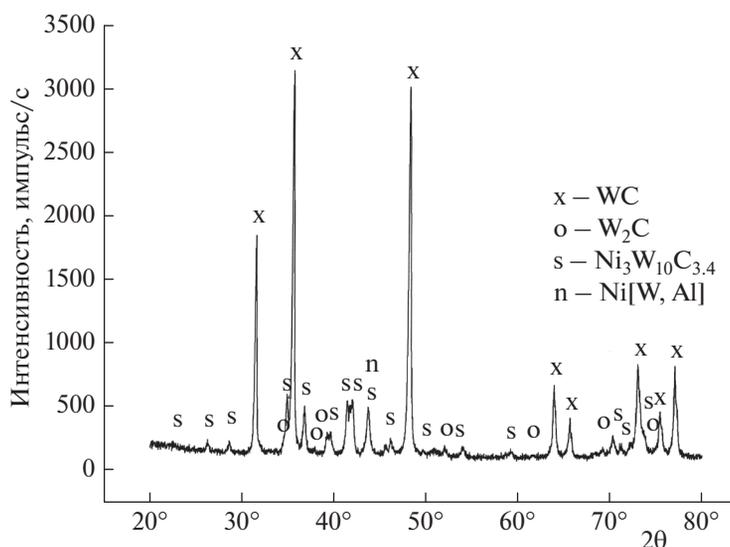


Рис. 9. Дифрактограмма литого КМ. Исходная смесь $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{Ca}/\text{C}/\text{NiO}$ при $\Delta[\text{Al}] = -7.5$ вес. % (см. табл. 1).

На первой стадии синтеза в волне горения параллельно протекают процессы металлотермического восстановления оксидов вольфрама и никеля алюминием, кальцием и углеродом (реакции (1), (2)). На второй стадии в реакционном объеме реализуется СВС-реакция взаимодействия между восстановленным вольфрамом, никелем, углеродом и примесным алюминием (реакция (3)).

Ранее в работе [17] было найдено оптимальное соотношение между металлами-восстановителями

в шихте, которое обеспечивает синтез стекловидного эвтектического раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ с температурой плавления $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ [19]. Для практической цели исследования понижение температуры кристаллизации этого раствора оксидов за счет оптимального эвтектического соотношения между оксидами Al и Ca и вместе с тем снижение вязкости шлаковой оксидной фазы позволяют максимально увеличить полноту выхода карбидовольфрамовой металлокерамики в слиток.

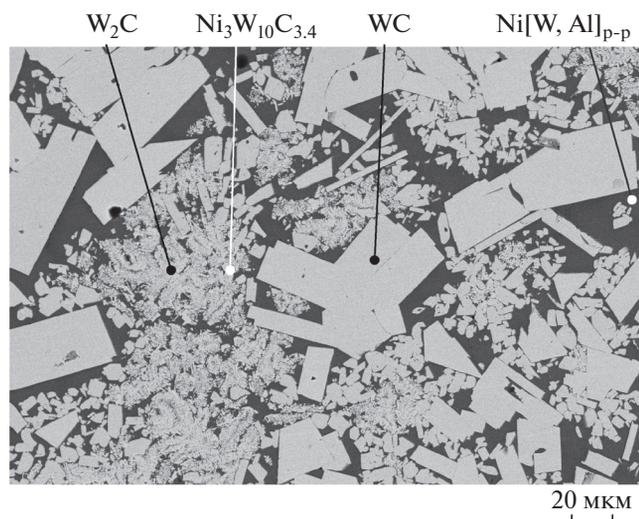


Рис. 10. Микроструктура и фазовый состав структурных составляющих в литом КМ. Исходная смесь $WO_3/Al/Ca/C/NiO$ при $\Delta[Al] = -7.5$ вес. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что варьирование соотношения компонентов экзотермической смеси термитного типа позволяет получать КМ различного состава. Реализуемые в ходе синтеза высокие температуры горения без использования каких-либо дополнительных источников питания обеспечивают синтез КМ в литом виде. Синтезированные литые сплавы могут найти свое потенциальное применение в качестве наплавочных материалов при всех видах наплавки как в порошкообразном, так и в стержневом или ином виде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жудра А.П. // Автомат. сварка. 2014. № 6–7. С. 66.
2. Сом А.И. // Там же. 2004. № 10. С. 49.
3. Жудра А.П., Ворончук А.П. // Там же. 2012. № 1. С. 39.
4. Воробьева Г.А., Складнова Е.Е., Ерофеев В.К., Устинова А.А. Конструкционные стали и сплавы. СПб.: Политехника, 2013.
5. Панов В.С., Чувиллин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: Уч. пос. для вузов. М.: МИСИС, 2001.
6. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. М.: Физматлит, 2013.
7. Liyanagea T., Fisher G., Gerlich A.P. // J. Wear. 2012. V. 274–275. P. 345; <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.10.001>
8. Zhou T., Lee K.Y., Gao L.-X., Zhang Da-Quan. // J. Corrosion Engin. Sci. and Technol. 2014. V. 49. Issue 3. P. 204.
9. Shan-PingLu, Oh-YangKwon // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 153. Issue 1. P. 40; [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(01\)01555-9](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(01)01555-9)
10. BillelCheniti, DjamelMiroud, PavolHvizdoš, JánBalko, RichardSedlák, TamásCsanádi, BrahimBelkessa, MartinFides. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 208. P. 237; <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.052>
11. Fernandes C.M., Senos A.M.R., Vieira M.T., Antunes J.M. // Intern. J. Refract. Met. Hard Mater. 2008. V. 26. P. 491.
12. Taheri-Nassaj E., Mirhosseini S.H. // J. Mater. Processing Technol. 2003. V. 142. Issue 2. P. 422.
13. Лантнев А.В., Толочин А.И., Очкас Л.Ф. // Порошковая металлургия. 2003. № 11/12. С. 84.
14. Tolochin A.I., Laptev A.V., Okun I.Yu., Kovalchenko M.S. // Powder Metall. Metal Ceram. 2011. 50. № 5–6. P. 83.
15. Sakaki M., Karimzadeh Behnami A., Bafghi M.Sh. // Intern. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. V. 44. P. 142.
16. Shiryayev A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1995. V. 4. № 4. P. 351.
17. Силяков С.Л., Юхвид В.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 49; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19010126>
18. Silyakov S.L. and Yuxhvid V.I. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2011. V. 20. № 3. P. 211.
19. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник / Под ред. Талахова Ф.Я. Вып. 5. Двойные системы. Л.: Наука, 1985. Ч. 1. С. 125.