НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 11, с. 1257–1262

УДК 546

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ЛИТОЙ КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ W–C–Co

© 2020 г. С. Л. Силяков[1, *], В. И. Юхвид[1, **]

[1]Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

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

**e-mail: yukh@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 10.02.2020 г.
После доработки 22.06.2020 г.
Принята к публикации 30.06.2020 г.

В экспериментах показана возможность синтеза литой карбидной керамики W–C–Co из высокоэкзотермической смеси термитного типа, включающей два состава: 1 – WO_3/Al/Ca/C и 2 – Co_3O_4/Al. Показано, что при синтезе в реакторе под давлением азота смесь сохраняет способность к горению при любых соотношениях WO_3/Al/Ca/C и Co_3O_4/Al, а температура горения превышает температуру плавления продуктов горения (W–C–Co и Al_2O_3) в широком диапазоне соотношений составов. Установлено, что изменение соотношения составов 1 и 2, содержания углерода и алюминия в исходной смеси обеспечивает управление химическим, фазовым составом и структурой литого целевого продукта (W–C–Co).

Ключевые слова: горение, экзотермическая смесь термитного типа, литой карбидовольфрамовый материал, кобальтовая связка

DOI: 10.31857/S0002337X20110147

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе карбидов вольфрама (WC, W_2C), их композитов с никелевой или кобальтовой связкой (W–C–Ni и W–C–Co) в большинстве случаев является наиболее универсальным материалом применительно ко всем типам инструментов для обработки металлов, бурения скальных пород, универсальным компонентом для наплавочных материалов и т.д. [1–7]. Сплав WC–W_2C (Релит) выпускают в виде литых кусочков или крупки. При производстве компактных изделий или наплавочных материалов хрупкость зерен карбидов вольфрама, как правило, компенсируется введением в сплав цементирующей фазы в виде кобальтовой связки. Введение кобальта обеспечивает повышение прочности, но при этом твердость и износостойкость снижаются [3]. Для режущего инструмента чаще всего используются сплавы с содержанием кобальта до 10%. Сплавы с содержанием кобальта 10–15% применяют для изготовления бурового инструмента, а высококобальтовые – для штампового инструмента. Все эти сплавы получают различными способами, при этом актуально появление новых методик синтеза карбидовольфрамовых материалов [8–17].

Настоящая работа посвящена синтезу литого карбидовольфрамового материала с кобальтовой связкой в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (**СВС**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве компонентов исходных высокоэкзотермических смесей термитного типа использовали порошки оксидов вольфрама(VI) и кобальта(II, III) квалификации “ч.”, порошок алюминия АСД-1, гранулы кальция 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 с внутренним диаметром 20 и высотой 60 мм. Экзотермические смеси весом 30 г засыпали в стаканы при плотности засыпки 1.98–2.00 г/см^3. Воспламенение осуществлялось с использованием вольфрамовой спирали. Сжигание смесей осуществляли в атмосфере технического азота при начальном давлении 5.0 МПа.

В экспериментах фиксировали относительную потерю массы (η_1) и относительный выход металло-

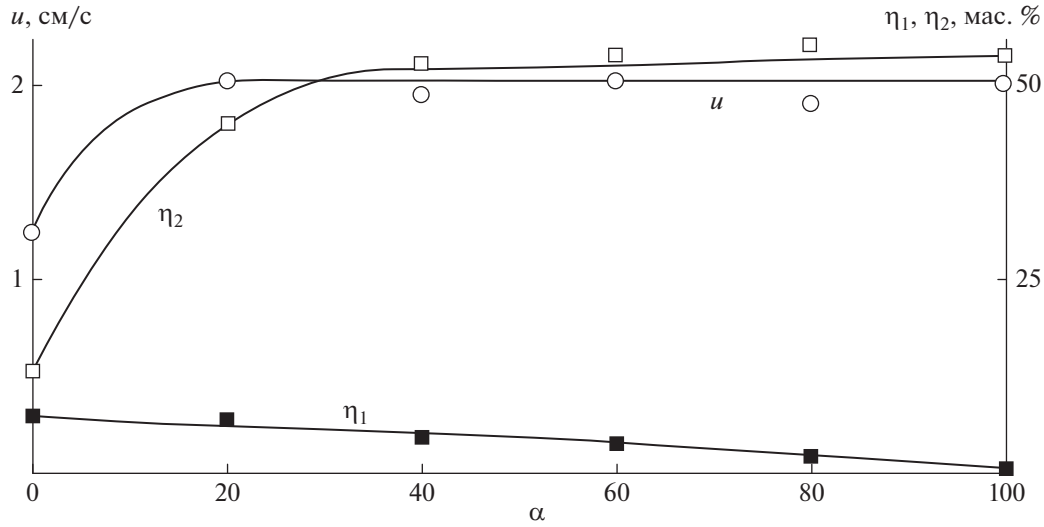

Рис. 1. Влияние соотношения массовых долей (α) смесей WO_3 : Al : Ca : C = 0.705 : 0.090 : 0.164 : 0.041 и Co_3O_4 : Al = = 0.782 : 0.218 на скорость горения (u), относительную потерю массы при горении исходной смеси (η_1) и относительный выход металлокерамической фазы в слиток (η_2) (исходная смесь: (100 – α)(WO_3/Al/Ca/C) + α(Co_3O_4/Al)).

керамической фазы в слиток (η_2), которые рассчитывали по формулам: $\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100\%$; $\eta_2 = (m_3/m_1) \times 100\%$, где m_1 – масса исходной смеси, m_2 – масса продуктов горения, m_3 – масса слитка металлокерамического карбидовольфрамового материала.

В экспериментах проводили видеосъемку, при этом в ходе экспериментов определяли концентрационный предел и скорость горения (u). Скорость горения рассчитывали как среднюю скорость горения между четырьмя базовыми точками по формуле: $u_i = H_i/\tau_i$, где H_i – высота слоя экзотермической смеси, τ_i – время горения слоя смеси.

Продукты синтеза исследовали методами классического химического и рентгеновского анализов. Микроструктура литых материалов исследовалась с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultraplus.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе выполнения исследовательской работы [18] был найден состав с оптимальным соотношением между компонентами экзотермической смеси термитного типа WO_3 : Al : Ca : C = 0.705 : 0.090 : : 0.164 : 0.041, который обеспечивал синтез литого карбидовольфрамового материала. Для создания карбидовольфрамового материала с кобальтовой связкой в состав смеси был дополнительно введен кобальтово-алюминиевый термит с соотношением компонентов Co_3O_4 : Al = 0.782 : 0.218.

Экспериментальные исследования процесса горения экзотермической смеси (100-α)(WO_3/Al/Ca/C) + α(Co_3O_4/Al) показали, что горение осуществляется при любом соотношении α, а продукты горения имеют литой вид. При увеличении доли Co_3O_4/Al в исходной смеси скорость горения (u) и относительный выход карбидовольфравмового материала с кобальтовой связкой в слиток (η_2) возрастают на начальном участке, а далее выходят на насыщение (рис. 1). При этом относительная потеря массы (η_1) при горении монотонно снижается. Исследование химического состава продуктов в диапазоне $5 \le \alpha \le 30$ мас. % в смеси WO_3/Al/Ca/Co_3O_4/C выявили линейное увеличение содержания кобальта в синтезированных карбидовольфрамовых материалах с кобальтовой связкой с увеличением α (рис. 2). Увеличение доли Co_3O_4/Al приводит к росту содержания кобальта в литом карбидовольфрамовом материале от 4 до 26 мас. %. Вместе с тем, в литом материале 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% (Co_3O_4/Al). Согласно химическому и рентгеновскому анализу, литой синтезированный карбидовольфрамовый материал, полученный из этой смеси, содержит 2.4 мас. %. C и включает три основные фазы: W_2C, Co_2W_4C, $Co_3W_9C_4$.

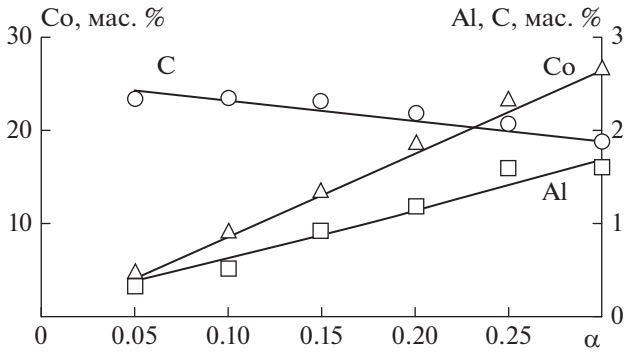

Рис. 2. Влияние соотношения массовых долей (α) смесей WO_3 : Al : Ca : C = 0.705 : 0.090 : 0.164 : 0.041 и Co_3O_4 : Al = 0.782 : 0.218 на химический состав металлокерамического слитка (исходная смесь: $(100 - \alpha)(WO_3/Al/Ca/C) + \alpha(Co_3O_4/Al)$).

С целью повышения содержания связанного углерода в литом карбидовольфрамовом материале в смесь 85% (WO_3/Al/Ca/C) + 15% (Co_3O_4/Al) вводили избыток углерода ΔC. Введение избыточного количества углерода значительно повлияло на характеристики процесса (рис. 3). С увеличением ΔC в исходной смеси скорость горения (u) и потеря массы при горении (η_1) падают. При ΔC > 2.0% продукт горения имеет вид спеченного "кермета". При ΔC = 5.0% достигается предел горения, при этом экзотермическая смесь воспламеняется, а далее затухает. Из рис. 4 следует, что с ростом ΔC повышается содержание углерода в литом карбидовольфрамовом материале и при ΔC = 2.2% достигает 4.7 мас. %. При этом содержание примесного алюминия в литом карбидовольфрамовом материале также повысилось. Литой материал, полученный из этой смеси, сформирован из четырех фаз: WC, W_2C, Co_3W_3C и $Co_3W_9C_4$.

С целью снижения примесного алюминия в литом карбидовольфрамовом материале был выбран состав с ΔC = 2.0% (рис. 4). Снижение примесного алюминия обеспечено за счет снижения содержания алюминия в составе исходной смеси WO_3/Al/Ca/C/Co_3O_4 (табл. 1). При увеличении дефицита алюминия в смеси от –2.5 до –15 мас. % содержание алюминия в литом карбидовольфрамовом материале понижается от 1.28 до 0.41 мас. %, а содержание углерода достигает максимума (4.16 мас. %) (табл. 1).

Микроструктура и карта распределения элементов, состав структурных составляющих в литом карбидовольфрамовом материале представлены на рис. 5, 6.

Из анализа карты (рис. 6) следует, что вольфрам локализован в ограненных зернах и зернах кружевной формы. Там же локализован углерод. В образце присутствуют зерна WC с характерной для них формой в виде треугольников, квадратов, прямоугольников (крупные зерна), мелкие зерна W_2C и участки тройных фаз W–Co–C переменного состава. Кроме этих составляющих, обнаружена темная фаза, в которой присутствуют O, C, W, Co. Также в темной фазе локализован алюминий (рис. 5).

В ходе проведенных экспериментов было показано, что смесь сохраняет способность к горению при любом соотношении смесей WO_3/Al/Ca/C и Co_3O_4/Al. После прохождения фронта горения синтезированные продукты находятся в жидком состоянии, поскольку температура горения смесей превышает температуру плавления карбидовольфрамового материала и шлака. Под действием гравитации происходит сепарация расплавов карбидовольфрамового материала с кобальтовой связкой, а при последующем охлаждении – формирование их структуры.

Исходя из результатов химического, рентгенофазового анализов и электронной микроскопии слой композиционного материала сформирован

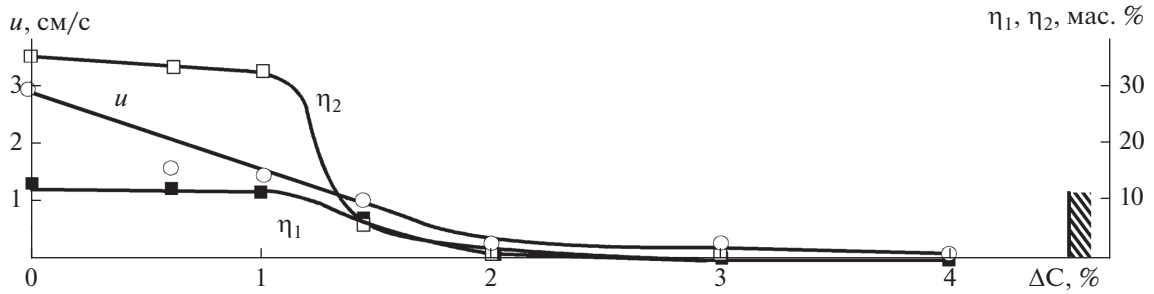

Рис. 3. Влияние избыточного содержания углерода (ΔC) в исходной смеси WO_3/Al/Ca/C/Co_3O_4 на скорость горения (u), относительную потерю массы при горении исходной смеси (η_1) и относительный выход металлокерамической фазы в слиток (η_2) (WO_3 : Al : Ca : C : Co_3O_4 = 0.599 : 0.109 : 0.140 : 0.035 : 0.117).

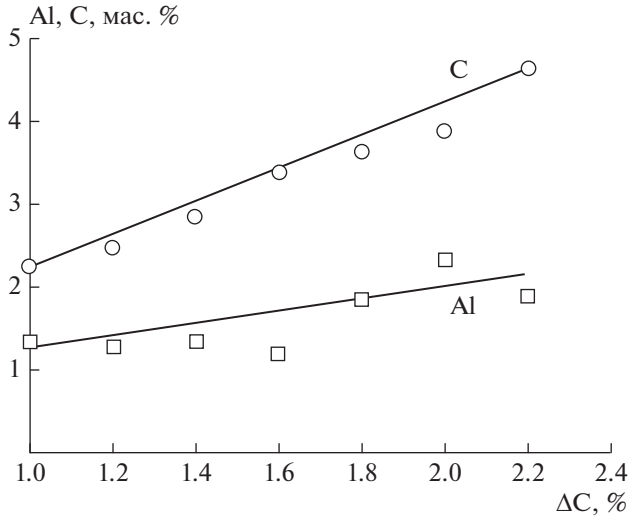

Рис. 4. Влияние избыточного содержания углерода (ΔC) в исходной смеси WO_3/Al/Ca/C/Co_3O_4 на химический состав металлокерамического слитка (WO_3 : : Al : Ca : C : Co_3O_4 = 0.599 : 0.109 : 0.140 : 0.035 : 0.117).

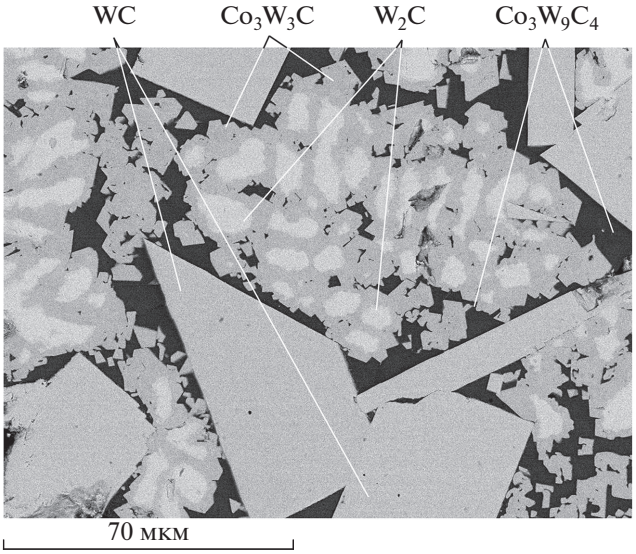

Рис. 5. Микроструктура и структурные составляющие литого карбидовольфрамового материала с кобальтовой связкой.

из W, C и Co, а также включает примеси Al и O. Шлаковый слой после кристаллизации формируется на базе смеси литых оксидов алюминия и кальция.

Из сопоставления содержаний W, Co, C и Al в исходной смеси и в продуктах горения следует, что W и Co практически полностью переходят в слиток композиционного материала, а углерод в основном расходуется на восстановление WO_3 и Co_3O_4, что приводит к дефициту C и появлению Al в карбидовольфрамовом материале, а также появлению CO в газовой фазе.

Экспериментально показано, что дефицит углерода и содержание примесного алюминия в литом карбидовольфрамовом материале удается существенно уменьшить при создании избытка углерода и дефицита Al в исходной смеси (рис. 4 и табл. 1).

Схема химического превращения для исследуемой смеси WO_3/Al/Ca/C/Co_3O_4 может быть представлена в виде:

$$WO_3 + Ca + Al + C \rightarrow W + Al_2O_3 + CaO + CO, \quad (1)$$

$$Co_3O_4 + Al + Ca + C \rightarrow \rightarrow Co + Al_2O_3 + CaO + CO, \quad (2)$$

$$W + C + Co + Al \rightarrow W{-}C{-}Co{-}Al. \quad (3)$$

На первом этапе синтеза в волне горения параллельно протекают реакции металлотермического восстановления оксидов вольфрама и кобальта алюминием, кальцием и углеродом (реакции (1) и (2)). Далее, на втором этапе синтеза, происходит взаимное растворение расплавов W,

Таблица 1. Влияние недостатка алюминия в исходной смеси WO_3 : Co_3O_4 : Al : Ca : C = 0.583 : 0.117 : 0.103 : 0.136 : : 0.061 на химический состав литых карбидовольфрамовых материалов и параметры синтеза

ΔAl, %	–2.5	–5	–7.5	–10	–15
Доля Al в исходной смеси WO_3/Co_3O_4/Al/Ca/C, %	11.32	11.38	11.41	11.44	11.50
η_1, мас. %	13.79	9.63	7.18	4.56	3.17
η_2, мас. %	45.28	43.57	39.55	35.75	33.63
Содержание Al в слитке, мас. %	0.79	0.74	0.68	0.66	0.41
Содержание C в слитке, мас. %	2.87	3.12	3.48	3.74	4.16
Содержание Co в слитке, мас. %	14.3	14.80	16.20	16.30	15.40
Содержание W в слитке, мас. %	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное

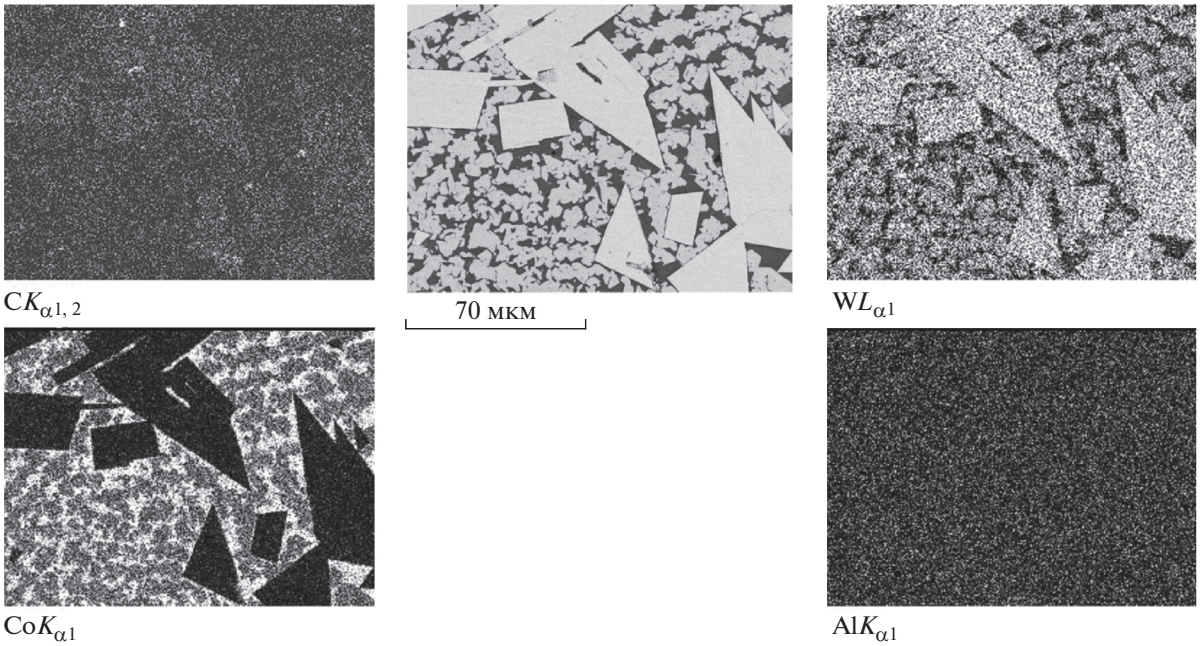

Рис. 6. Карта распределения структурных составляющих литого металлокерамического карбидовольфрамового материала с кобальтовой связкой.

Co, Al, а также углерода в металлическом расплаве (реакция (3)). Формирование фазового состава и структуры происходит после гравитационной сепарации металлического и оксидного продукта на стадии охлаждения и кристаллизации.

В работе [18] было получено оптимальное соотношение между металлами-восстановителями в шихте, которое обеспечивает синтез стекловидного шлака Al_2O_3–CaO с температурой плавления 1300–1500°C [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что изменение соотношения компонентов экзотермической смеси термитного типа WO_3/Co_3O_4/Al/Ca/C обеспечивает получение карбидовольфрамового материала с различным содержанием кобальтовой связки. Реализуемые в ходе синтеза высокие температуры горения без использования каких-либо дополнительных источников нагрева позволяют синтезировать карбидовольфрамовый материал с кобальтовой связкой в литом виде.

Полученные литые сплавы могут найти применение для изготовления наплавочных материалов (порошков, порошковых лент и проволок, стержневых электродов).

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зеликман А.Н., Никитина А.С.* Вольфрам. М.: Металлургия, 1991. 432 с.
2. *Курлов А.С., Гусев А.И.* Физика и химия карбидов вольфрама. М.: Физматлит, 2013. 272 с.
3. *Панов В.С., Чувилин А.М.* Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: Уч. пособие для вузов. М.: МИСИС, 2001. 432 с.
4. *Жудра А.П.* Наплавочные материалы на основе карбидов вольфрама // Автоматическая сварка. 2014. № 6–7. С. 66–72.
5. *Сом А.И.* Плазменно-порошковая наплавка композиционных сплавов на базе литых карбидов вольфрама // Автоматическая сварка. 2004. № 10. С. 49–53.
6. *Жудра А.П., Ворончук А.П.* Наплавочные порошковые ленты // Автоматическая сварка. 2012. № 1. С. 39–44.
7. *Захаров Д.А., Амосов А.П., Сальников А.В., Сальников М.А.* О буровых твердых сплавах на основе высокотемпературных карбидов вольфрама // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 1. С. 29–34.
8. *Рева В.П., Онищенко Д.В.* Синтез карбида вольфрама в режиме механически стимулированного теплового взрыва системы WO_3–Mg–C // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 1. С. 78–84.

9. *Khmyrov R.S., Shevchukov A.P., Gusarov A.V., Tarasova T.V.* Phase Composition and Microstructure of WC–Co Alloys Obtained by Selective Laser Melting // Mech. Ind. 2017. V. 18. № 714. P. 1–6.
10. *Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Асташов А.Г.* Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 3. С. 7–14. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-7-14
11. *Курлов А.С., Ремпель А.А.* Влияние морфологии порошков кобальта на свойства твердых сплавов системы WC–Co // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 9. С. 956–960. https://doi.org/10.7868/S0002337X13080083
12. *Locci A.M., Cao R.O.G.* Simultaneous Spark Plasma Synthesis and Consolidation of WC/Co Composites // J. Mater. Res. 2005. V. 20. № 3. P. 734–741.
13. *El-Eskandarany M.S., Mahday A.A., Ahmed H.A., Amer A.H.* Synthesis and Characterizations of Ball-Milled Nanocrystalline WC and Nanocomposite WC-Co Powders and Subsequent Consolidations // J. Alloys Comp. 2000. V. 312. № 1–2. P. 315–325.
14. *Al-Aqeeli N., Saheb N., Laoui T., Mohammad K.* The Synthesis of Nanostructured WC-Based Hardmetals Using Mechanical Alloying and Their Direct Consolidation // J. Nanomater. 2014. V. 2. P. 1–16. https://doi.org/10.1155/2014/640750
15. *Danny Xiao, Xinglong Tan, Maozhong Yi, Shigao Peng, Fangcai Peng, Jiangao Yang, Yu Dai.* Synthesis of Commercial-Scale Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co) Nanocomposite Using Aqueous Solutions of Tungsten (W), Cobalt (Co), and Carbon (C) Precursors // J. Mater. Sci. Chem. Eng. 2014. V. 2. P. 1–15.
16. *Dvornik M.I.* Nanostructured WC-Co Particles Produced by Carbonization of Spark Eroded Powder: Synthesis and Characterization // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2010. V. 28. P. 523–538.
17. *Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф.* Получение композиций $WC(W_2C)$-Co углетермическим восстановлением $CoWO_4$ // Международный симпозиум “Образование, наука и производство: проблемы, достижения и перспективы”: материалы международной научно-технической конференции “Современное материаловедение и нанотехнологии”. Россия, Комсомольск-на-Амуре.2010. Т. 1. С. 298–302.
18. *Силяков С.Л., Юхвид В.И.* Химические, фазовые и структурные превращения при горении смесей на основе оксида вольфрама с алюминием // Хим. физика. 2019. Т 38. № 1. С. 49–54. https://doi.org/10.1134/S0207401X19010126
19. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов // Двойные системы / Под ред. Галахова Ф.Я. Справочник. Вып. 5. Л.: Наука, 1985. Ч. 1. С. 125–129.