

УДК 546.78; 54.057;669

## **Investigation of SHS Process in W-TI-C System for Production of Tungsten Carbides WC and W<sub>2</sub>C. Application of Carbides Mixture for Cast Iron Modification**

**Vladimir A. Poluboyarov\***, **Aleksandr A. Zhdanok,**  
**Zoya A. Korotaeva and Victor A. Kuznetsov**  
*Novosibirsk State Technical University  
20 K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russia*

Received 06.06.2014, received in revised form 11.08.2014, accepted 16.08.2014

*Powders of tungsten and titanium carbides have been produced from the mixture of tungsten, titanium and soot by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) with the use of mechanochemical treatment (MT). To synthesize tungsten carbides, there has been used SHS of titanium carbide in the mixture "tungsten-titanium-soot", which has further initiated the synthesis of tungsten carbide (carbides). Optimal conditions for the production of composition with maximum tungsten content have been found. Powders (mixture of tungsten and titanium carbides) with minimum particle size of about 30 nm have been produced. It has been revealed that the output tungsten carbides WC and W<sub>2</sub>C considerably depends on the composition of mixture "tungsten-titanium-soot" and time of its MT. Modifiers, which have been investigated for the processes of intra-mold cast iron modification, were produced with the use of MT based on SHS products and powders of metals. The usage of modifiers of the composition 35-40 % WC ÷ 10-15 % TiC ÷ 50 % Zr has allowed to increase Brunell hardness by 13,1 %, tensile strength – by 19,8 %, relative wear resistance – by 69 %, corrosion resistance in hydrochloric acid – by 28 % of cast iron samples at the content of modifier active particles being 0,038 %.*

*Keywords: modification, wear resistance, tungsten and titanium carbides, corrosion resistance, metal-protector, mechanochemical treatment, tensile strength, SHS, cast iron, hardness.*

В настоящее время методы модифицирования металлов и сплавов нанодисперсными частицами тугоплавких соединений разрабатываются достаточно интенсивно. Для этих целей нашли применение и порошки карбидов вольфрама в ультрадисперсном состоянии.

Широко известно получение методом СВС карбида титана, но, к сожалению, из-за термодинамических ограничений так же получать карбид вольфрама невозможно. Получение карбида вольфрама (WC) взаимодействием вольфрама с углеродом в среде водорода, триоксида вольфрама, вольфрамовой кислоты или пара-вольфрамата аммония с водородом и метаном, разложением карбонила вольфрама W(CO)<sub>2</sub> при температурах 900-1630 °С рассмотрено

в работах [1-3]. Для получения карбида вольфрама  $W_2C$  требуются более жесткие условия: взаимодействие вольфрама с углеродом в среде водорода протекает при температурах 3000-3200 °С [2].

Известны способы получения чистых  $W_2C$  или  $WC$  или их смесей с использованием механохимических методов [4, 5].

Для синтеза карбидов вольфрама нами был предложен метод СВС карбида титана в смеси «вольфрам-титан-сажа». СВС карбида титана разогревает смесь и инициирует синтез карбидов вольфрама. Для достижения заданной цели необходимо решить следующие задачи: выяснить условия, при которых идет синтез карбидов вольфрама  $WC$  и  $W_2C$  в системе W-Ti-C; проследить влияние механохимической обработки на продукты реакции; совместной механохимической обработкой смеси карбидов с металлами-протекторами получить модификаторы, которые далее исследовать для процессов внутрiformенного модифицирования чугуна.

**Материалы и методы исследования.** Для проведения синтеза использовали порошки титана ПТОМ-2, вольфрама ПВТ и сажи ПМ-15. Смесь готовили совместной механохимической обработкой в планетарном центробежном активаторе АГО-2 при 60 г. Механическую обработку проводили в течение 1-5 мин. Смесь сжигали в виде порошка. Инертную атмосферу обеспечивали продувкой аргона. Фазовый состав продуктов реакции исследовали методом РФА. На основании РФА оценивали средний размер кристаллитов (ОКР).

Составы содержали стехиометрическое количество углерода, необходимое для образования  $WC$  и  $TiC$ , и избыточное – в 2 и 2,5 раза. В пересчете на карбиды  $WC$  и  $TiC$  составы композитов были следующие:

- 1) 20 %  $WC$  ÷ 80 %  $TiC$  (МО 1 мин, стехиометрическое количество сажи);
- 2) 40 %  $WC$  ÷ 60 %  $TiC$  (МО 1 мин, стехиометрическое количество сажи);
- 3) 60 %  $WC$  ÷ 40 %  $TiC$  (МО 1, 2, 3 мин, стехиометрическое количество сажи);
- 4) 70 %  $WC$  ÷ 30 %  $TiC$  (МО 1 мин, количество сажи – избыток в 2 и 2,5 раза);
- 5) 75 %  $WC$  ÷ 25 %  $TiC$  (МО 1 мин, количество сажи – избыток в 2 раза);
- 6) 80 %  $WC$  ÷ 20 %  $TiC$  (МО 5 минут, количество сажи – избыток в 2 раза);
- 7) 50 %  $WC$  ÷ 50 %  $TiC$  (без МО, стехиометрическое количество сажи).

Выплавку синтетического серого чугуна марок  $СЧ20$  и  $СЧ25$  проводили в индукционной печи ОКБ-281 со следующими характеристиками: емкость тигля 750 кг, футеровка кислая (кварц и 3%-ная борная кислота). Заливку в литейные формы проводили при температуре 1350-1380 °С. В ходе экспериментов литейная форма была модернизирована. В нее устанавливали два керамических фильтра, между которыми помещали модификатор. Такое решение препятствовало всплыванию модификатора. В качестве материала для изготовления литейных форм использовали сухую песчано-глинистую смесь (ПГС). В ходе эксперимента производилась заливка из одного ковша одновременно десяти образцов (девять образцов – с различными модификаторами, завернутыми в алюминиевую фольгу, один – без модификатора, на нижний фильтр помещали пустую алюминиевую фольгу), вес одного образца чугуна примерно 20 кг.

Экспериментами было показано, что модификатор не задерживается между фильтрами и равномерно распределяется по всему объему литейной формы.

Заготовки для одноосного статического растяжения были выточены на токарном станке по ГОСТ 1497-84. Среднее значение предела прочности на растяжение получали по шести измерениям, что обеспечивало корректность получаемых данных.

Измерения твердости по Бринеллю проводили на приборе типа ТШ-2. На каждом анализируемом образце делали не менее пяти отпечатков. Полученные данные сравнивали со значениями, зафиксированными на контрольном образце.

Относительную износостойкость определяли по ГОСТ 17367-71 в процессе испытания на абразивное изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы.

Коррозионную стойкость исследовали по ГОСТ 9.908-85. Испытания проводили в 25%-ной соляной кислоте и в 25%-ной серной кислоте. Количество кислот было достаточным для взаимодействия образцов (рассчитано по реакции и взято с избытком около 10 %). Образцы помещали в растворы кислот при комнатной температуре (20 °С). Через 24 ч образцы вынимали из растворов, промывали водой и измеряли потерю массы модифицированного и контрольного образцов.

**Результаты исследования процесса СВС.** СВС идет во всех составах. Визуально отмечено, что при снижении количества титана в смеси реакция идет с меньшей скоростью.

В смеси состава «1» (20 % WC ÷ 80 % TiC, МО 1 мин) карбид вольфрама WC не образуется. Образуется только  $W_2C$  и остается немного вольфрама. Вероятнее всего, температура в смеси была более 3200 °С, так как вольфрам остается в металлическом состоянии.

В смесях состава «2» (40 % WC ÷ 60 % TiC) и «3» (60 % WC ÷ 40 % TiC) и времени МО 1 мин также наблюдаются  $W_2C$  и вольфрам, но в небольших количествах добавляется WC.

Для состава «3» (60 % WC ÷ 40 % TiC) было увеличено время МО до 2 и 3 мин. Обнаружено, что увеличение времени предварительной МО смеси приводит к увеличению количества фазы WC в продуктах СВС, но также присутствуют фазы  $W_2C$  и вольфрама (рис. 1).

Далее была исследована возможность прохождения СВС в системах с минимальным содержанием титана. Смесь состава «6» (80 % WC ÷ 20 % TiC), обработанную в механо-

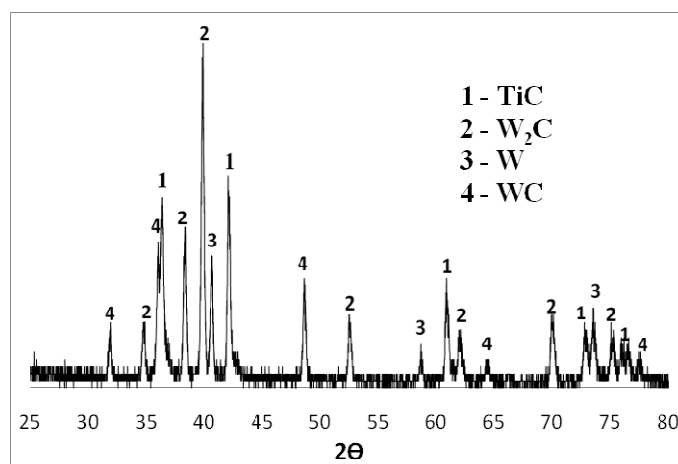


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов СВС смеси состава «3» (60 % WC ÷ 40 % TiC), предварительная МО 3 мин

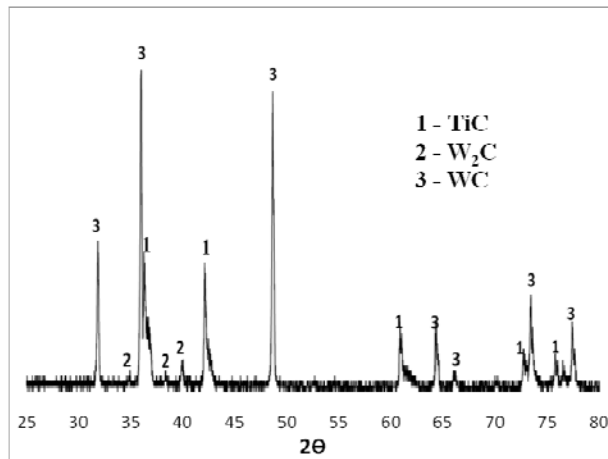


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов СВС смеси состава «5» (75 % WC ÷ 25 % TiC), количество сажи в 2 раза больше стехиометрического, предварительная МО 1 мин

химическом активаторе от 1 до 3 мин, зажечь не удалось. При увеличении времени обработки смеси до 5 мин и содержании сажи в 2 раза больше стехиометрического количества в продуктах реакции обнаружен WC, а  $W_2C$  отсутствует. В смеси состава «5» (75 % WC ÷ 25 % TiC) удается провести СВС после предварительной МО в течение 1 мин. После СВС в продуктах реакции обнаружено небольшое количество фазы  $W_2C$  помимо основных фаз WC и TiC (рис. 2).

Образцы состава «4» (70 % WC ÷ 30 % TiC) с количеством сажи в 2 и 2,5 раза больше стехиометрического количества были обработаны в АГО-2 в течение 1 мин. На рентгенограммах продуктов СВС присутствуют фазы WC,  $W_2C$  и W. Обнаружено, что увеличения количества сажи более чем в два раза не требуется, так как это не приводит к большому выходу фазы карбида вольфрама WC.

Без механической обработки смесь W-Ti-C загорелась только при соотношении 1÷1, соответствующем составу «7» (50 % WC ÷ 50 % TiC). После СВС в смеси остается много вольфрама и большое содержание фазы  $W_2C$  (рис. 3).

В таблице 1 приведены данные по удельной поверхности и размерам кристаллитов, рассчитанные по рентгенограммам для продуктов СВС: WC,  $W_2C$  и TiC. Максимумы пиков, на основании которых рассчитывали ОКР,  $2\theta$ , градусов: 41,85 для TiC, 39 для  $W_2C$ , 35 и 48 для WC.

**Получение модификаторов.** Для модифицирования сплавов в основном использовали составы с содержанием вольфрама 70-80 % в пересчете на WC.

Размер частиц смеси карбидов титана и вольфрама, полученных методом СВС, на основании данных сканирующей электронной микроскопии составляет менее 100 нм (рис. 4).

Для получения модификаторов смеси содержащие продукты СВС далее подвергали обработке в планетарных активаторах совместно с различными металлами (Cr, Ni, Fe, Zr). Состав, условия МО даны в табл. 2. Средний размер частиц модификаторов (указанных в табл. 2), рассчитанный по данным удельной поверхности, составляет 44-139 нм. Все представленные моди-

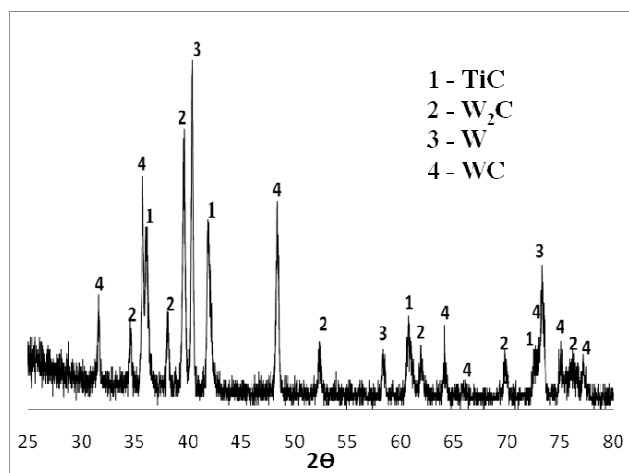


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов CBC смеси состава «7» (50 % WC ÷ 50 % TiC), количество сажи в 2 раза больше стехиометрического, без МО

Таблица 1. Размер кристаллитов продуктов CBC

№	Состав	Количество сажи	Время МО до CBC, мин	ОКР по W <sub>2</sub> C, нм	ОКР по TiC, нм	ОКР по WC, нм	S <sub>уб.</sub> м <sup>2</sup> /г, МО после CBC 1 мин
1	20 % WC/80 % TiC	Стехиометрия	1	30,16	32,72	-	-
2	40 % WC/60 % TiC	Стехиометрия	1	36,69	38,65	-	-
3	60 % WC/40 % TiC	Стехиометрия	1	31,24	32,68	-	-
4	60 % WC/40 % TiC	Стехиометрия	2	26,39	29,34	29,05	-
5	60 % WC/40 % TiC	Стехиометрия	3	26,39	25,02	25,62	-
6	70 % WC/30 % TiC	Избыток в 2 раза	1	28,16	28,37	33,52	6,12
7	75 % WC/25 % TiC	Избыток в 2 раза	1	-	34,03	34,85	-
8	80 % WC/20 % TiC	Избыток в 2 раза	5	-	28,35	33,50	18,45
9	100 % TiC	Стехиометрия	1	-	35,42	-	9,59

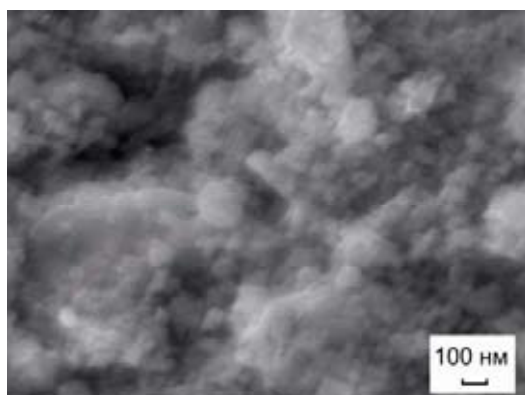


Рис. 4. SEM-изображение образца, полученного методом CBC (смесь состава 30 % TiC ÷ 70 % WC)

Таблица 2. Состав, условия МО и свойства модификаторов

№	Композит			МО, мин	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г
	Керамика (К)	Металл (Ме)	Отношение К ÷ Ме		
1	Карбид титана (СВС)	-	-	1	9,59
2		Cr	1÷1	2	7,11
3	Смесь карбидов вольфрама и титана (СВС)	-	-	1	10,10
4		Cr	1÷1	1	11,71
5		Ni	1÷1	1	8,99
6		Fe	1÷1	1	10,08
7		Zr	1÷1	1	5,48

фидикаторы улучшают служебные характеристики чугуна, далее будет рассмотрен модификатор (7), показавший лучшие результаты.

**Результаты исследования процессов внутриформенного модифицирования чугуна** модификатором состава (WC-TiC) с металлом-протектором цирконием представлены в табл. 3. Наибольшее увеличение твердости (13,1 %) и предела прочности на растяжение (19,8 %) наблюдается в чугуне при концентрации активных частиц модификатора 0,038 % (образец 1). При снижении концентрации активных частиц в три раза (образец 2, концентрация 0,013 %) увеличение твердости составило 4,9 %, а предела прочности на растяжение – 8,5 % относительно контрольного образца (3).

Относительная износостойкость чугуна, обработанного модификатором при концентрации активных частиц модификатора 0,038 %, увеличилась на 69 %, коррозионная стойкость в соляной кислоте – на 28 % по сравнению с контрольным (немодифицированным) образцом (3). Коррозионная стойкость в серной кислоте не изменилась.

При увеличении концентрации активных частиц модификатора до 0,1 % предел прочности снизился на 5,2 % (образец 4), а коррозионная стойкость – на 18 % относительно контрольного образца (5). Это говорит о том, что эффективная концентрация данного модификатора (активных частиц) находится в области ниже 0,1 %.

Следует отметить, что твердость по Бринеллю не изменилась, но у модифицированного образца (4) наблюдается наибольшая изотропность по сечению отливки – 197 единиц во всех измеренных точках, в отличие от контрольного образца (5), где наблюдается разброс значений в пределах 197-201 ед.

### Выводы

1. Найдены условия получения фаз карбидов вольфрама WC и W<sub>2</sub>C. В составах «1» (20 % WC ÷ 80 % TiC), «2» (40 % WC ÷ 60 % TiC), «3» (60 % WC ÷ 40 % TiC), предварительно обработанных в течение 1 мин и содержащих стехиометрическое количество сажи, образуется фаза W<sub>2</sub>C, а в составах, обработанных 2, 3 мин, появляется фаза WC. В составах (70 % WC ÷ 30 % TiC), содержащих количество сажи больше стехиометрического в 2 и 2,5 раза, наблюдаются оба карбида. В составе (80 % WC ÷ 20 % TiC), обработанном 5 мин, и количестве сажи в 2 раза большем, чем стехиометрическое, образуется только WC.

Таблица 3. Свойства образцов чугуна

Образец чугуна		Модификатор		Свойства образцов чугуна					
№	Марка чугуна	Состав модификатора	Количество активной фазы, %	Твердость по Бринеллю, HRB	Прирост твердости, %	Предел прочности на растяжение, МПа	Прирост предела прочности на растяжение, %	Увеличение износостойкости, %	Изменение корр. стойкости в HCl, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	СЧ-20	(WC-TiC) + Zr	0,038	207,0	13,1	280,5	19,8	69	28
2		(WC-TiC) + Zr	0,013	192	4,9	254,0	8,5		
3		Контрольный	0	183	0	234,2			
4	СЧ-25	(WC-TiC) + Zr	0,1	197		264,7	-5,2		-18
5		Контрольный		198,3		279,2			

2. Подобраны экспериментальные условия получения методом СВС смеси с максимальным содержанием карбида вольфрама WC в системе W-Ti-C, соответствующей составу: «6» 80 % WC ÷ 20 % TiC (5 мин МО), если время предварительной МО составляет 1 мин, то максимальное содержание карбида вольфрама для прохождения СВС снижается до 75 % (состав «5», 75 % WC ÷ 25 % TiC).
3. Найдены условия получения смеси карбидов вольфрама и титана с минимальным размером частиц порядка 30 нм.
4. Обнаружено, что выход карбидов вольфрама зависит от состава смеси «вольфрам-титансажа» и времени ее механохимической обработки.
5. Обработкой смеси продуктов СВС с порошком циркония в активаторе получен модификатор для внутриформенной обработки чугуна, который позволяет увеличить твердость по Бринеллю на 13,1 %, предел прочности на растяжение – на 19,8 %, относительную износостойкость – на 69 %, коррозионную стойкость в соляной кислоте – на 28 % при концентрации активных частиц модификатора 0,038 %.

### Список литературы

- [1] Пат. РФ № 2414992 Способ получения нанопорошка карбида вольфрама / Архипов В.А., Ворожцов А.Б., Ворожцов С.А и др. // Оpubл. 27.03.2011.
- [2] Косолапова Т.Я. Карбиды. М., 1968. 300 с.
- [3] Пат. РФ № 2418742 Способ получения ультра-нанодисперсного порошка карбида / Швейкин Г.П., Николаенко И.В. // Оpubл. 20.05.2011.
- [4] Пат. РФ № 2388689 Способ получения карбида вольфрама W<sub>2</sub>C / Молчанов В.В., Гойдин В.В. // Оpubл. 10.05.2010.
- [5] Пат. РФ № 2394761 Способ получения карбида вольфрама WC / Молчанов В.В., Гойдин В.В. // Оpubл. 20.07.2010.

# **Исследование процесса СВС в системе W-Ti-C для получения карбидов вольфрама WC и W<sub>2</sub>C. Применение смеси карбидов для модифицирования чугуна**

**В.А. Полубояров, А.А. Жданок,  
З.А. Коротаева, В.А. Кузнецов**

*Новосибирский государственный технический университет  
Россия, 630073, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20*

---

*Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из смеси вольфрама, титана и сажи с использованием механохимической обработки (МО) были получены порошки карбидов вольфрама и титана. Для синтеза карбидов вольфрама был использован СВС карбида титана в смеси «вольфрам-титан-сажа», который далее инициировал синтез карбида(ов) вольфрама. Найдены оптимальные условия для получения состава с максимальным содержанием вольфрама. Получены порошки (смесь карбидов вольфрама и титана) с минимальным размером частиц порядка 30 нм. Обнаружено, что выход карбидов вольфрама WC и W<sub>2</sub>C существенно зависит от состава смеси «вольфрам-титан-сажа» и времени ее МО. На основе продуктов СВС и порошков металлов с использованием МО получены модификаторы, которые были исследованы для процессов внутриформенного модифицирования чугуна. Применение модификаторов состава 35-40 % WC ÷ 10-15 % TiC ÷ 50 % Zr позволило увеличить твердость по Бринеллю на 13,1 %, предел прочности на растяжение – на 19,8 %, относительную износостойкость – на 69 %, коррозионную стойкость в соляной кислоте – на 28 % образцов чугуна при концентрации активных частиц модификатора 0,038 %.*

*Ключевые слова: модифицирование, износостойкость, карбиды вольфрама и титана, коррозионная стойкость, металл-протектор, механохимическая обработка, предел прочности на растяжение, СВС, чугун, твердость.*

---