

Термодинамическое моделирование образования боридов и карбидов вольфрама, синтез, строение и фазовый состав покрытий на их основе, сформированных при электронно-лучевой обработке в вакууме

Т. Б. Ким¹, В. М. Халтанова¹, Н. Н. Смирнягина²

¹Бурятский государственный университет, физико-технический факультет
670000 Россия, Улан-Удэ

²Институт физического материаловедения СО РАН
670047 Россия, Улан-Удэ
e-mail: ionbeam@pres.bscnet.ru

Рассмотрены особенности образования карбидов вольфрама при высоких температурах и низком давлении. Термодинамически смоделированы фазовые равновесия, протекающие при восстановлении оксидов переходных металлов углеродом в вакууме.

Электронно-лучевые технологии занимают видное место среди принципиально новых технологий, подлежащих широкому внедрению в народное хозяйство. При отработке и оптимизации и технологии электронно-лучевого борирования (насыщения поверхности бором) или карбидизации (насыщение поверхности углеродом) очень важно не только проведение экспериментальных работ, но и численное моделирование процесса формирования боридного покрытия.

В [1, 2] выполнено термодинамическое моделирование физико-химических и фазовых превращений, протекающих при синтезе боридов переходных металлов (Ti, Zr, V), показана важная роль промежуточных карбидов в фазообразовании. Бориды хрома и вольфрама, особенно покрытия на их основе, выгодно отличаются от других боридов переходных металлов своими максимальными эксплуатационными характеристиками, в частности, высокой износостойкостью [3].

Моделирование образования боридов вольфрама невозможно, ввиду отсутствия термодинамических свойств некоторых боридов. Однако на первом этапе необходимо и возможно термодинамическое исследование образования карбидов.

Оксиды переходных металлов и углерод широко применяются в промышленности для получения порошков карбидов с размером частиц от 1 до 40 мкм [4]. Однако процесс осуществляется при температурах от 1500 до 2000 °С. Реакция взаимодействия оксидов металлов и

углерода является экзотермической и сопровождается выделением газообразного продукта (оксида углерода CO), что вызывает повышение общего давления в системе. С целью смещения химического равновесия и снижения температур взаимодействия и образования карбидов необходимо уменьшать общее давление в системе. Это открывает путь для поиска условий, при которых возможно образование карбидов при температурах на поверхности железоуглеродистых сплавов, без оплавления последней, например в вакууме.

В настоящей работе приведены результаты термодинамических расчетов, моделирующих взаимодействие оксида вольфрама с углеродом. Выполнено термодинамическое исследование фазовых равновесий в системе W-C-O. При выборе условий синтеза карбидов учитывали температуру и общее давление в системе, а также общие энергозатраты.

Методика термодинамических расчетов

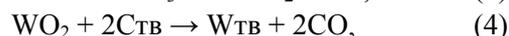
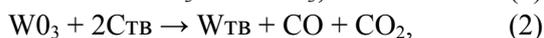
Термодинамическое моделирование выполнено с помощью программного комплекса АСТРА 4/pc [5]. Расчеты проведены в температурном интервале 273–3873 К при варьировании общего давления в системе в диапазоне от 10^5 до 10^{-4} Па.

Термодинамические расчеты позволили при каждой температуре определить мольные составы фаз, давление газообразных компонентов, термодинамические свойства, в том числе полную энтальпию H , энтропию S , равновесную теплоемкость C_p . Анализ зависимо-

сти $H(T)$ в определенных температурных интервалах предоставил возможность выявить резкие изменения, которые можно было отнести к фазовым или химическим равновесным превращениям, связанным с образованием новых или промежуточных соединений. Изменение полной энтальпии H при температуре завершения превращения, отнесенное к числу молей конденсированного вещества при температуре начала резкого увеличения H , близко к величинам тепловых эффектов ΔH равновесных превращений.

Результаты и их обсуждение

Карбиды вольфрама. Процесс взаимодействия окислов вольфрама с углеродом (сажей), согласно [4], осуществляется по следующим реакциям:



Температура начала взаимодействия триоксида вольфрама с сажей ~ 720 .

Кинетические кривые процесса взаимодействия, так же, как и в случае окислов молибдена, имеют экстремальный характер. Газовый состав реакционного пространства существенно влияет на скорость взаимодействия.

Карбид WC. На рис. 1 представлено влияние давления на температуру образования карбида WC. Взаимодействие оксида WO_3 с углеродом протекает сложно, через стадию образования оксида WO_2 (область 2, рис. 1), температура образования которого снижается с 793 К (10^5 Па) до 393 К (10^{-3} Па). Температура начала образования WC также снижается с 853 К (10^5 Па) до 473 К (10^{-3} Па). В области 3 фиксируется присутствие карбида WC и некоторого количества углерода. Последний газифицируется в результате взаимодействия с оксидом CO_2 , образуя оксида CO. Снижение общего давления в системе приводит к снижению температурного интервала с 853–2533 К до 473–953 К. Особо стоит отметить поведение области 4, в которой наблюдается снижение температурной устойчивости карбида WC в присутствии газовой среды, содержащей оксиды CO и CO_2 .

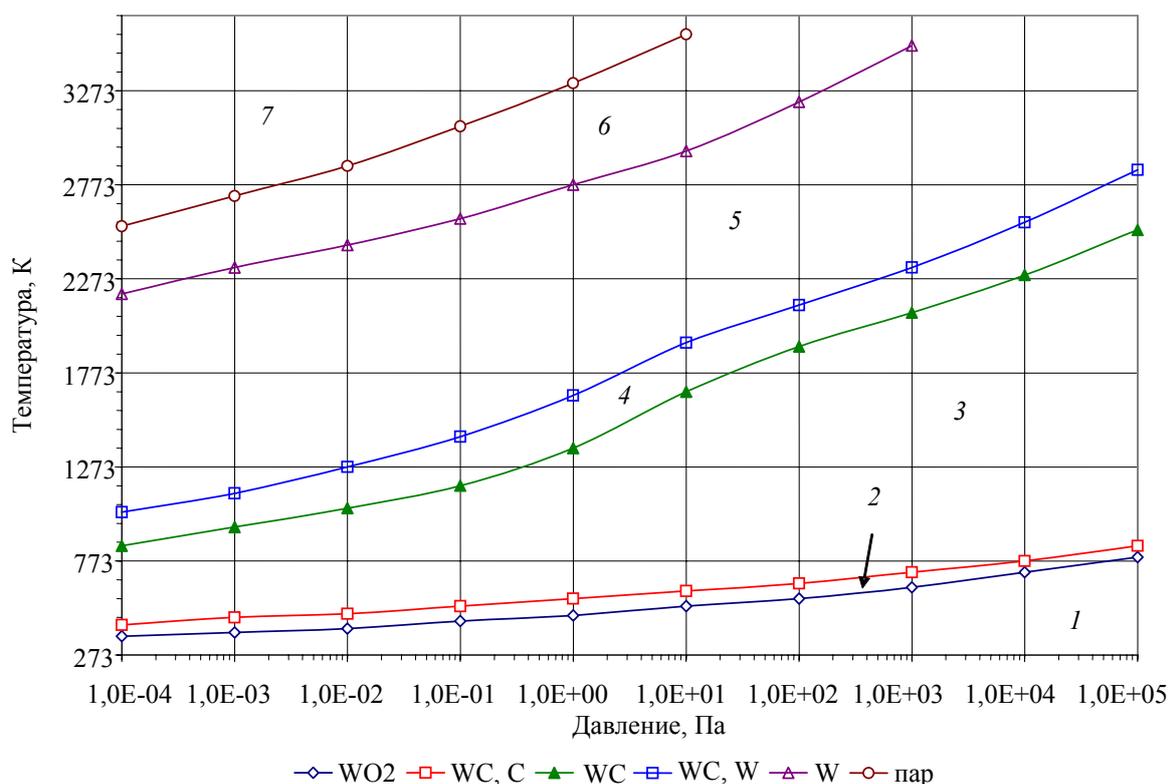


Рис. 1. Характер взаимодействия оксида WO_3 с углеродом (стехиометрический состав W:3O:4C)

Изменение состава конденсированной фазы при давлении $P=10^{-3}$ Па свидетельствует о сложных фазовых превращениях, протекающих при синтезе карбида WC (рис. 2а). Первоначально, при 393 К образуется оксид WO_2 , который далее при 473 К реагирует с углеродом, образуя карбид WC. Карбид WC присутствует только в температурном интервале от 913 до 1133 К. При низких температурах (473–913 К) WC содержит в качестве примеси углерод, а при высоких (> 1133 К) – вольфрам. Температурный интервал существования однофазного карбида WC увеличивается до 2533 – 2853 К (область 4, см. рис. 1) при увеличении общего давления до 10^5 Па. В то время как расширяется область 3 (см. рис. 1) до 853–2533 К, в которой присутствует в качестве примеси углерод.

Изменение состава в газовой фазе (см. рис. 2б) свидетельствует, что изменение содержания оксида CO_2 , вероятно, связано не только с газификацией углерода (при этом не увеличивается содержание CO), но и с диссоциацией CO_2 , в результате должен образовываться атомарный кислород. Далее следует цепь химических превращений, связанных с окислением паров W и т. д.

Термодинамические расчеты, на наш взгляд, убедительно показали возможность синтеза карбидов хрома и вольфрама на низких температурах в вакууме. Это открывает возможность синтеза карбидов на поверхности углеродистых сталей без оплавления последней для поверхностного упрочнения.

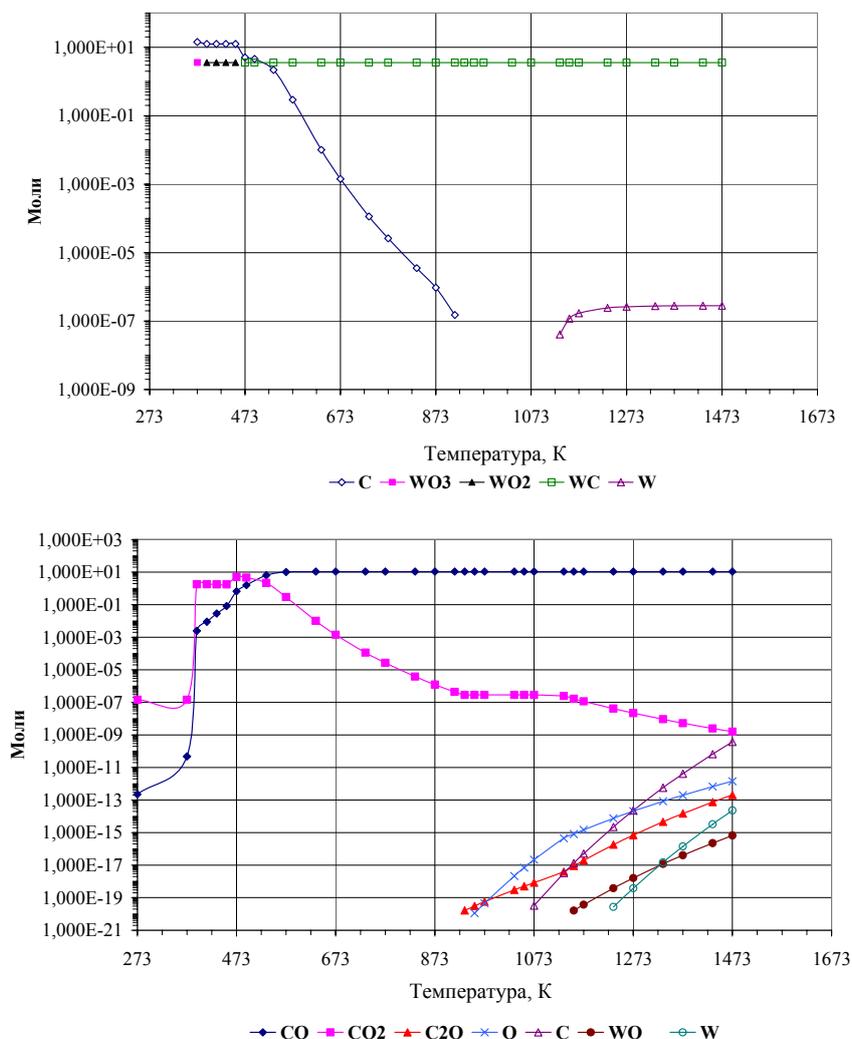


Рис. 2. Фазовый состав в стехиометрической смеси W:3O:4C (10^{-3} Па): а – конденсированная фаза, б – газовая фаза

В данной работе исследовалась возможность получения боридных слоев тугоплавких металлов с помощью электроннолучевой обработки двумя способами. Во-первых, формирование слоя проводили с использованием обмазок на основе боридов вольфрама W_2B_5 . Во-вторых, одновременно в процессе электроннолучевой обработки на поверхности стальных образцов осуществляли синтез боридов W_2B_5 , восстанавливая оксид WO_3 смесями карбида бора B_4C и углерода или борной кислоты с углеродом. В качестве исходных веществ использовали B_4C (технический), H_3BO_3 «хч», древесный уголь, W_2B_5 – «ч», WO_3 – «осч».

Слои формировали и синтезировали на поверхности образцов из углеродистой стали 20, изготовленных в форме цилиндров с диаметром 15 мм и высотой 7 мм. Образцы готовили путем нанесения реакционных обмазок на предварительно подготовленную (хорошо обезжиренную) поверхность стали. В состав обмазки входили 1:1 по объему стехиометрическая смесь оксида, борсодержащего компонента и углерода и органическое связующее – раствор 1:10 клея БФ-6 в ацетоне. Обработку образцов проводили в течение 2–5 мин при мощности электронного пучка 150–300 Вт. Давление в вакуумной камере не превышало 2×10^3 Па.

По данным рентгенофазового анализа, во всех продуктах термообработки стехиометрических смесей (на поверхности металла и в порошкообразных остатках обмазок) образуются бориды в соответствии с их фазовыми диаграммами.

На рентгенограммах присутствуют линии разной интенсивности, принадлежащие ферриту (α -Fe), цементиту (Fe_3C). Использование боридов вольфрама W_2B_5 в составе обмазки позволяет получать поверхностные слои этого боридов (рис. 3). Слой также содержит и борид железа и вольфрама W_2FeB_2 . Определены параметры элементарных ячеек для W_2B_5 $a=2,975(7)$ $c=13,87(2)$ (пр.гр. $6P_3/mmc$).

На рис. 4а представлена микроструктура слоев на основе боридов вольфрама W_2B_5 , полученных по второму способу. Толщина слоя W_2B_5 – 15–20 мкм.

На рис. 4б представлена микроструктура слоев на основе боридов вольфрама W_2B_5 , полученных по первому способу и под защитным слоем оксида бора. Следует отметить, что в этом случае толщина покрытия достигала 400–500 мкм.

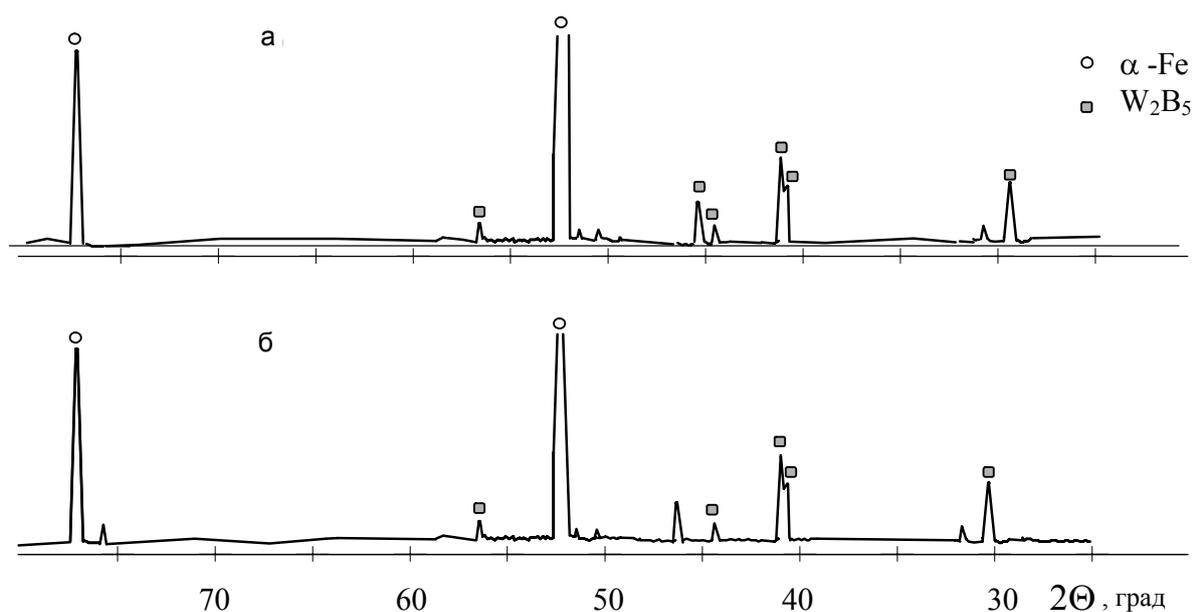


Рис. 3. Дифрактограммы боридных слоев на стали 20, сформированных из: а – W_2B_5 , б – $WO_3:B_4C:C$

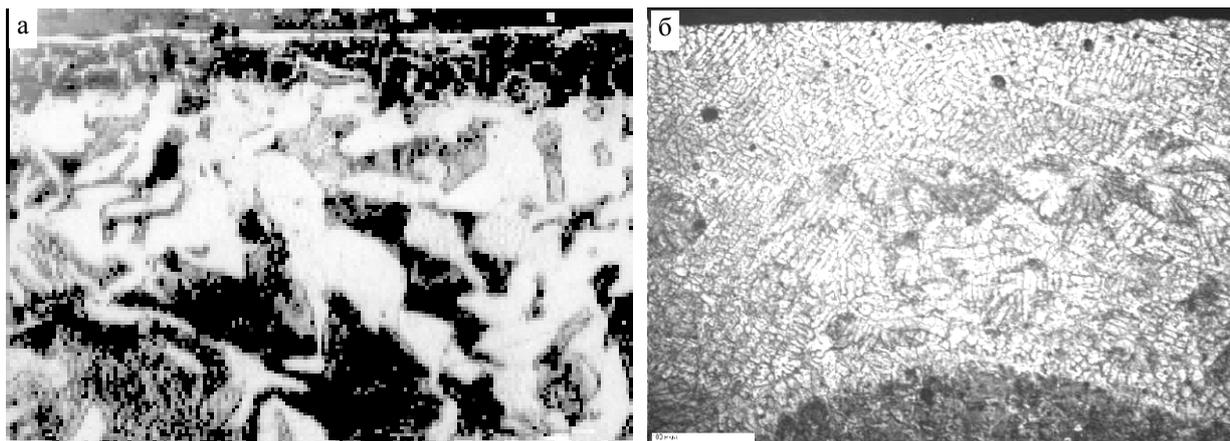


Рис. 4. Микроструктура слоев на стали 20: *а* – W_2B_5 ($\times 500$), *б* – $W_2B_5 + B_2O_3$ ($\times 250$)

Измерение микротвердости подтвердило сложное строение сформированного покрытия (рис. 5).

Можно наблюдать три зоны в покрытии. В первой зоне на глубине от 100 до 180 мкм микротвердость отдельных включений достигает значений от 750 до 2600 HV.

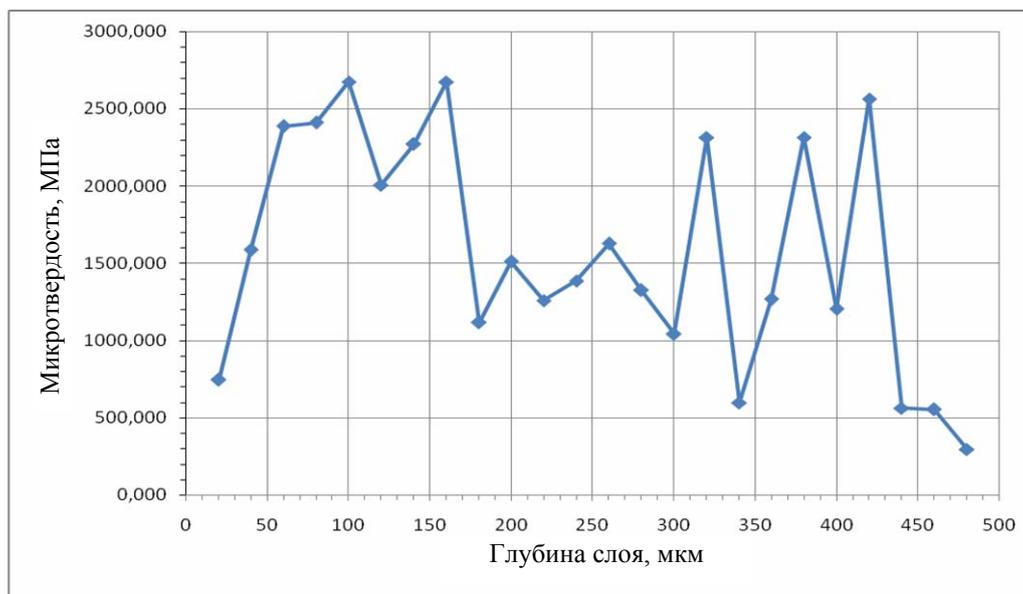


Рис. 5. Микротвердость слоев $W_2B_5 + B_2O_3$ на стали 20

Во второй зоне на глубине от 180 до 300 мкм значения микротвердости включений достигают 1100–1600 HV. Третья зона (300–450 мкм) примыкает к металлической основе, в ней наблюдается упорядочение и структурирование отдельных включений (рис. 6). Максимальные значения микротвердости в этой зоне покрытия достигают 1600–2300 HV.

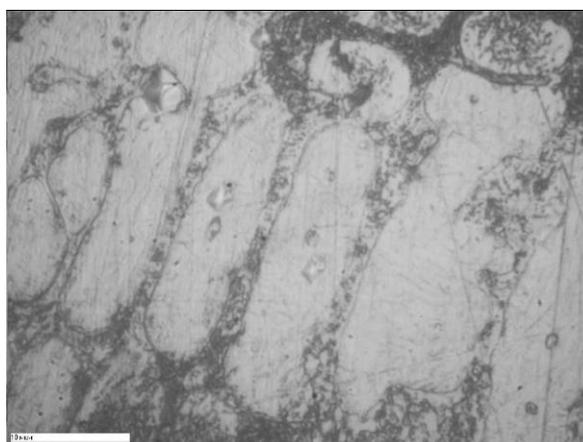


Рис. 6. Строение слоя $W_2B_5 + B_2O_3$ на стали 20

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 10-08-00918-а.

Литература

1. Смирнягина Н. Н., Цыренжапов Б. Б., Милонов А. С. Фазовые равновесия в системах Ме-В-С-О (Ме = Ti, Zr и V) // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 11. С. 2081–2086.
2. Smirnyagina N. N. Thermodynamic modeling of phase equilibrium in Me-B-C-O (Me-Ti, Zr, V) system in vacuum // Изв. вузов. Физика. 2006. № 10. Прил. С. 273–276.
3. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
4. Карбиды и сплавы на их основе. Киев, 1976. 408 с.
5. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.