

Термодинамическое моделирование образования боридов и карбидов вольфрама и хрома в вакууме для выбора оптимальных условий электронно-лучевой технологии поверхностного упрочнения углеродистых сталей

Т.Б. Ким, А.Н. Чагдуров, В.М. Халтанова, Н.Н. Смирнягина

Отдел физических проблем при Президиуме Бурятского научного центра СО РАН
670047 Улан-Удэ, Россия,
e-mail: ionbeam@pres.bscnet.ru

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

Введение

Электронно-лучевые технологии занимают видное место среди принципиально новых технологий, подлежащих широкому внедрению в народное хозяйство. При оптимизации и отработки 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 сложных и многоступенчатых 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 среди других боридов переходных металлов своими максимальными эксплуатационными характеристиками, в частности, высокой износостойкостью [3].

Моделирование образования боридов хрома и вольфрама невозможно, ввиду отсутствия термодинамических свойств некоторых боридов. Однако на первом этапе необходимо и возможно термоди-

намическое исследование образования карбидов.

Оксиды переходных металлов и углерод широко применяются в промышленности для получения порошков карбидов с размером частиц от 1 до 40 мкм [4,5]. Однако процесс осуществляется при температурах от 1500 до 2000°C. 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 оксидов переходных металлов с углеродом. Выполнено термодинамическое исследование фазовых равновесий в системах Cr-C-O, W-C-O. При выборе условий синтеза карбидов учитывали температуру и общее дав-

ление в системе, а также общие энергозатраты.

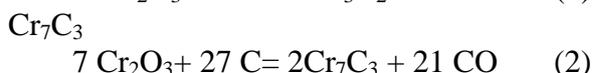
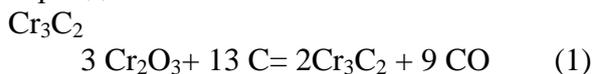
Методика термодинамических расчетов

Термодинамическое моделирование выполнено с помощью программного комплекса АСТРА 4/pc. 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 газобразных компонентов, термодинамические свойства, в том числе полную энтальпию H , энтропию S , равновесную теплоемкость C_p . Анализ зависимости $H(T)$ 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 [6].

Результаты и их обсуждение

Карбиды хрома. В двойной системе Cr-C образуются 3 карбида - Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ [4]. В зависимости от температуры среды и соотношения реагирующих компонентов возможно протекание следующих реакций с образованием различных карбидов:



Процесс взаимодействия оксида хрома с углеродом очень чувствителен к давлению газовой среды, роль которой на разных этапах взаимодействия существенно изменяется. В начальный период восстановления лимитирующей стадией является кристаллохимическая перестройка оксида в низший, металл или карбид. Затем, протекает с относительно небольшой скоростью этап регенерации оксида углерода CO. В последующем, возрастает роль газификации углерода, поэтому процесс взаимодействия становится чувствительным к давлению газовой среды. К концу взаимодействия, когда заметно уменьшается поверхность реакционной зоны, при наличии избытка углерода вновь лимитирующей становится кристаллохимическая стадия.

Карбид Cr_3C_2 . Карбид хрома Cr_3C_2 является самым термически устойчивым соединением среди остальных карбидов, инконгруэнтно плавящихся [4, 5]. На рис.1 представлено влияние общего давления газовой фазы на температуру образования карбида Cr_3C_2 в стехиометрической смеси 6 Cr: 9 O: 13 C. Температура образования карбида Cr_3C_2 снижается с 1413 К до 713 К при снижении давления от 10^5 до 10^{-4} Па.

Весьма интересно взаимодействие оксида хрома при давлении в диапазоне от 10^{-4} до 10 Па. В этой области давлений наблюдается образование однофазного карбида Cr_3C_2 , который далее разлагается. При этом хром переходит в газовую фазу, а остающийся остаток конденсированного углерода в виде кластеров появляется в газовой фазе при более высокой температуре (рис.1).

На рис.2. представлено изменение термодинамических свойств при давлении 10^{-3} Па. Взаимодействие оксида хрома Cr_2O_3 с углеродом наблюдается при температуре 733 К и сопровождается тепло-

вым эффектом $\Delta H = -1127$ кДж/моль. Следует отметить, что этот тепловой эффект

является суммарным двух процессов – восстановления Cr_2O_3 и газификации С.

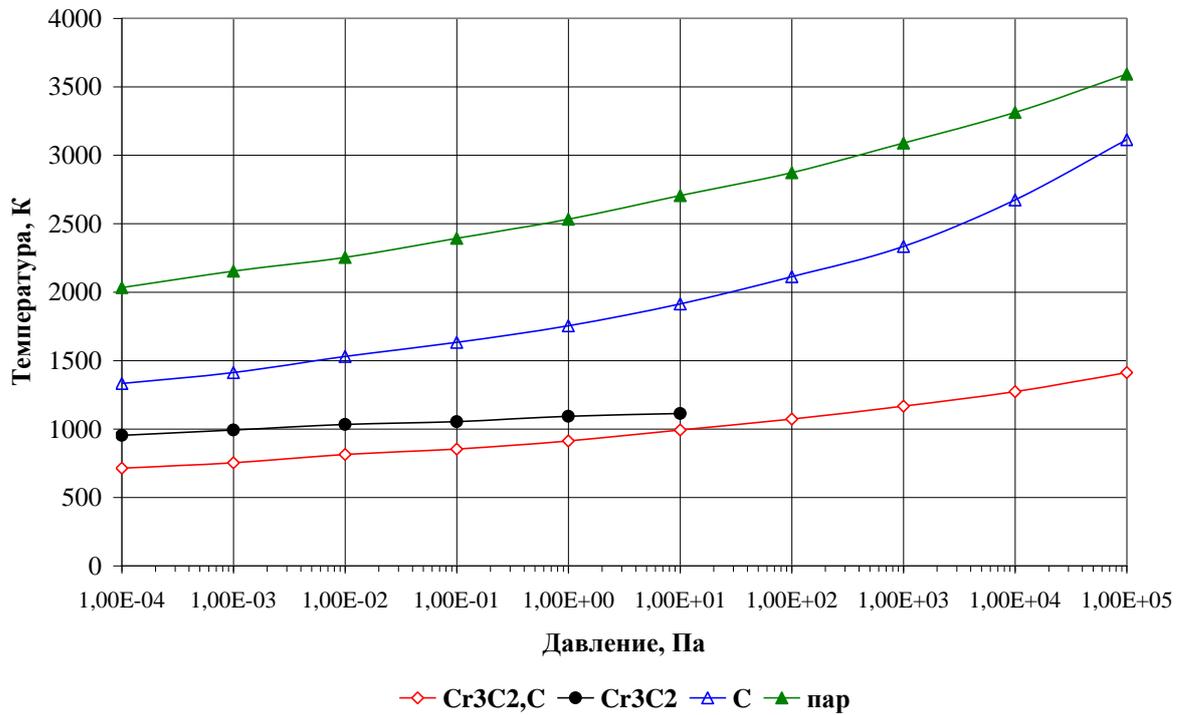


Рис. 1. Температуры образования карбида Cr_3C_2 в стехиометрической смеси 6Cr:9O:13C

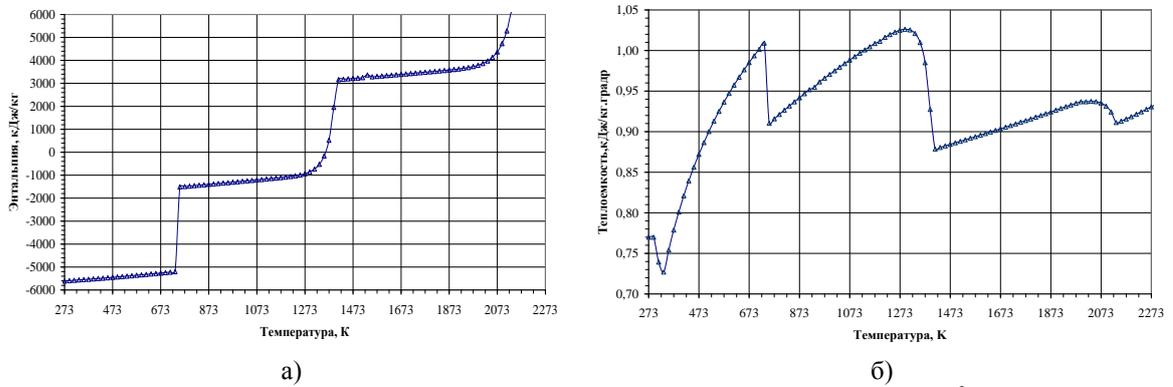


Рис.2. Термодинамические свойства в стехиометрической смеси 6Cr:9O:13C (10^{-3} Па): а- ΔH , б-Ср

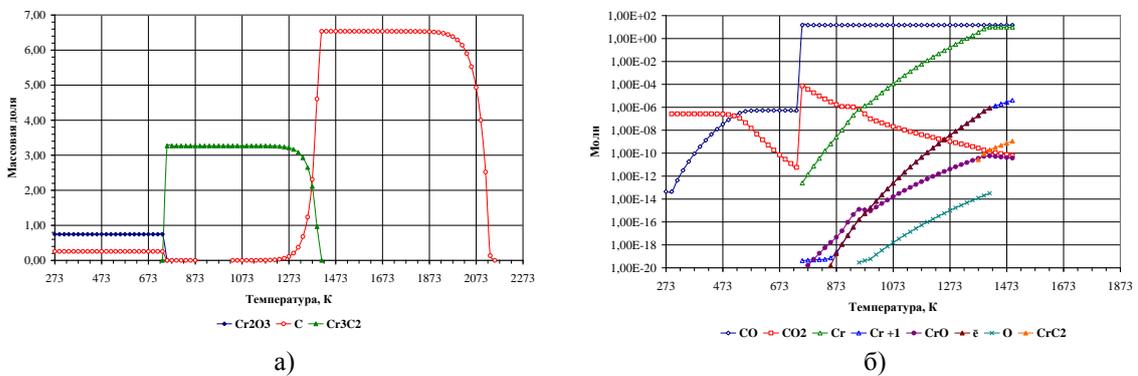


Рис.3. Фазовый состав в стехиометрической смеси 6Cr:9O:13C (10^{-3} Па):
а- конденсированная фаза, б- газовая фаза

Изменение фазового состава в стехиометрической смеси 6Cr:9O:13C подтверждает химическое взаимодействие при температуре 733 К. Газификация углерода (взаимодействие с оксидом CO_2) с образованием оксида CO , протекает преимущественно в области температур от 453 К до химического взаимодействия, и далее, до температуры 873 К. Оксид хрома Cr_2O_3 в этих условиях частично восстанавливается до хрома, которые переходят в газовую фазу. Однофазный карбид Cr_3C_2 фиксируется лишь в температурном интервале от 873 до 1033 К, загрязняется примесью углерода, далее, с 1273 К начинает разлагаться, а при дальнейшем повышении температуры с 1373 К полностью отсутствует. Разложение карбида Cr_3C_2 происходит в присутствии газовой фазы, содержащей оксиды углерода CO и CO_2 . Содержание последнего оксида в газовой фазе уменьшается с повышением температуры, при этом появляются пары окси-

да хрома CrO . Хром ионизируется, появляются кластеры хрома. Следует отметить, что следы примеси углерода исчезают в температурном интервале от 1653 до 2153 К, за счет испарения, при этом в газовой фазе появляются пары и кластеры углерода.

Наблюдаемые особенности поведения конденсированных фаз карбида Cr_3C_2 и углерода проявляются в присутствии газовой фазы, содержащей оксиды CO и CO_2 . Карбид Cr_3C_2 неустойчив в диапазоне давлений от 10^{-4} до 10 Па, разлагается вследствие диссоциации, в результате которой наблюдается интенсивное испарение хрома.

Можно представить суммарную последовательность химических превращений:

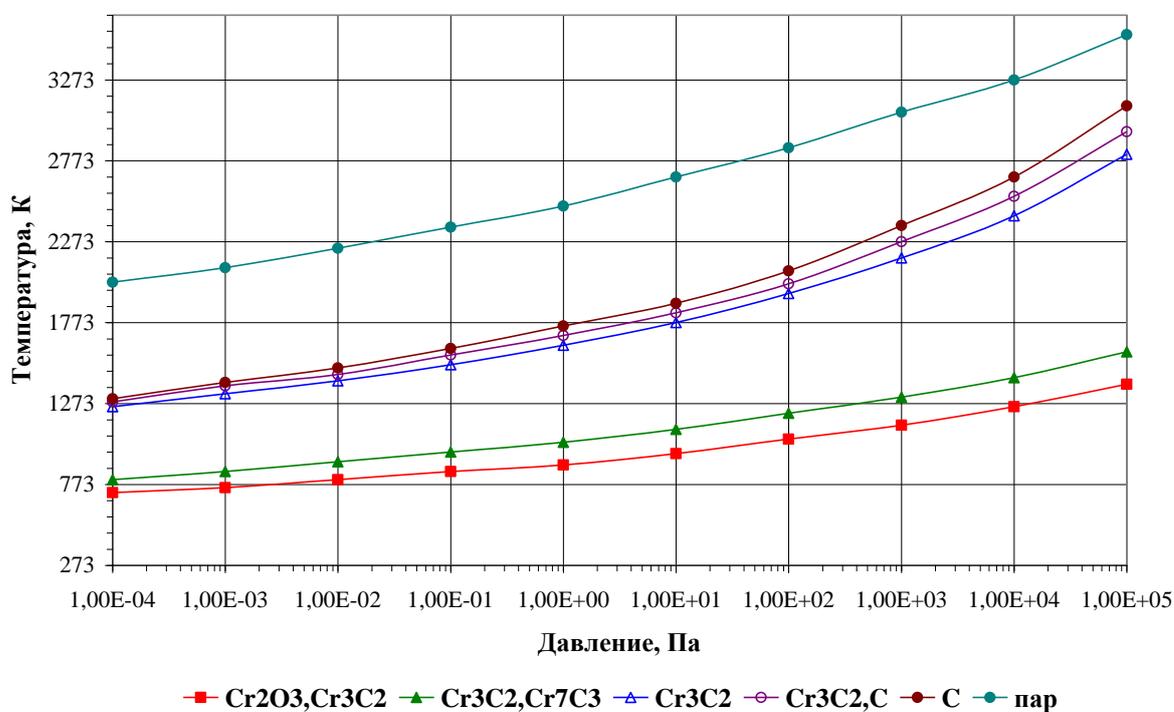
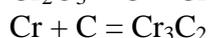
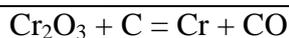
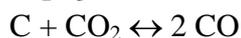
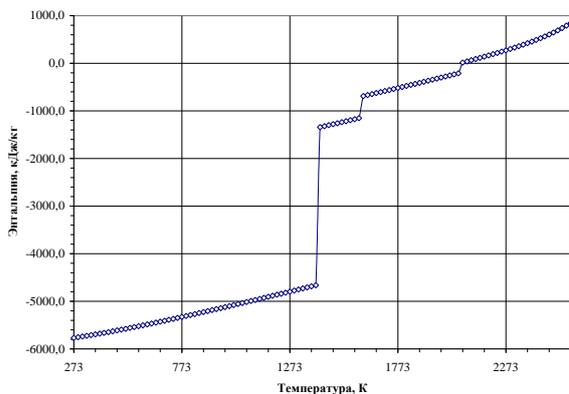


Рис. 4. Температуры образования карбида Cr_7C_3 в стехиометрической смеси 14Cr:27C:21O

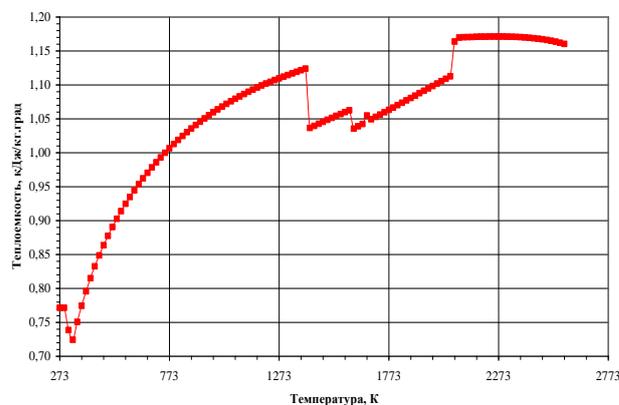
Карбид Cr_7C_3 . Взаимодействие оксида Cr_2O_3 с углеродом протекает ступенчато, карбид Cr_7C_3 образуется через стадию формирования Cr_3C_2 . Однофазный Cr_7C_3 в исследуемом стехиометрическом составе не образуется, в качестве примеси в нем присутствует карбид Cr_3C_2 . Карбид Cr_7C_3 в присутствии газовой фазы, содержащей оксиды углерода CO и CO_2 , разлагается, образуя Cr_3C_2 , который в свою очередь диссоциирует с образованием углерода. Следует отметить, что в этом стехиометрическом составе также наблюдается газификация, в результате которой образуются оксиды углерода CO и CO_2 (рис.4).

Характер взаимодействия не изменяется в зависимости от изменения общего давления в системе давления. На рис.5 представлено изменение некоторых термодинамических свойств в смеси 14 Cr:

27 C: 21 O. Изменения энтальпии и теплоемкости демонстрируют стадийность процесса образования карбида Cr_7C_3 . Так, при $P=10^5$ Па взаимодействие начинается с образования Cr_3C_2 при температуре 1393 К, а при давлении 10^{-3} Па фиксируется снижение температуры до 763 К. Образование карбида Cr_7C_3 можно наблюдать при 1603 К (10^5 Па), а при давлении 10^{-3} Па – 843 К, соответственно. Тепловой эффект реакции образования карбида Cr_7C_3 составляет $\Delta H = -320,4$ кДж/моль. Наблюдающиеся изменения теплоемкости (рис.5.б) в температурных интервалах 1593- 1613 К и 2053- 2073 К, вероятно связаны с диссоциацией карбидов Cr_7C_3 Cr_3C_2 , в результате которой образуются промежуточные соединения от Cr_3C_2 до углерода.



а)



б)

Рис.5. Термодинамические свойства в стехиометрическом составе 14Cr:27C:21O (10^5 Па)

Карбид Cr_{23}C_6 . Взаимодействие оксида Cr_2O_3 с углеродом протекает сложно, многостадийно. В качестве промежуточных фаз можно последовательно наблюдать: двухфазные области Cr_2O_3 и Cr_3C_2 , Cr_2O_3 и Cr_7C_3 , Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2 , Cr_3C_2 и углерод, и однофазные карбиды Cr_7C_3 , Cr_3C_2 . Кроме того, в диапазоне давлений от 10^5 до 1 Па в стехио-

метрических составах можно наблюдать в качестве промежуточных фаз металлический хром в сочетании с карбидами Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 (рис.6).

На рис.7. приведены некоторые термодинамические свойства стехиометрического состава 46 Cr: 81 C: 69 O. Температурные зависимости энтальпии (рис.7.а), теплоемкости (рис.7.б) и энтропии демон-

стрируют многостадийность процесса Cr_{23}C_6 и всех промежуточных фаз. взаимодействия и образования карбида

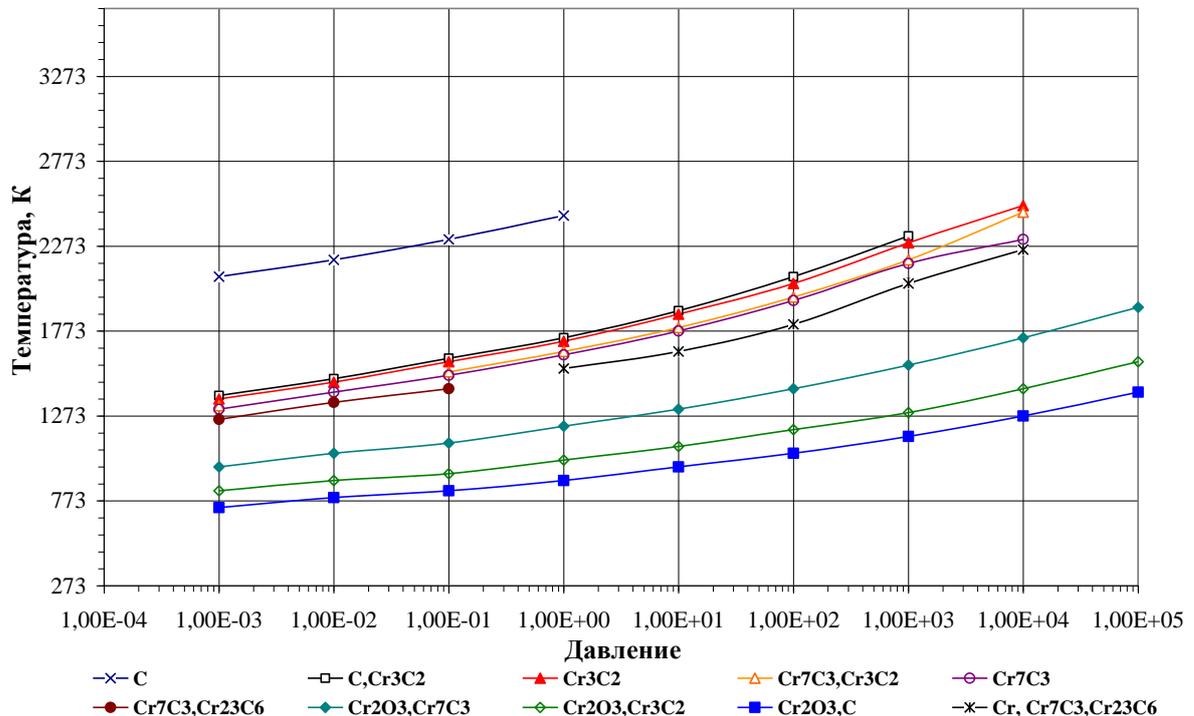


Рис. 6. Температуры образования карбида Cr_{23}C_6 в стехиометрической смеси 46Cr:81C:69O

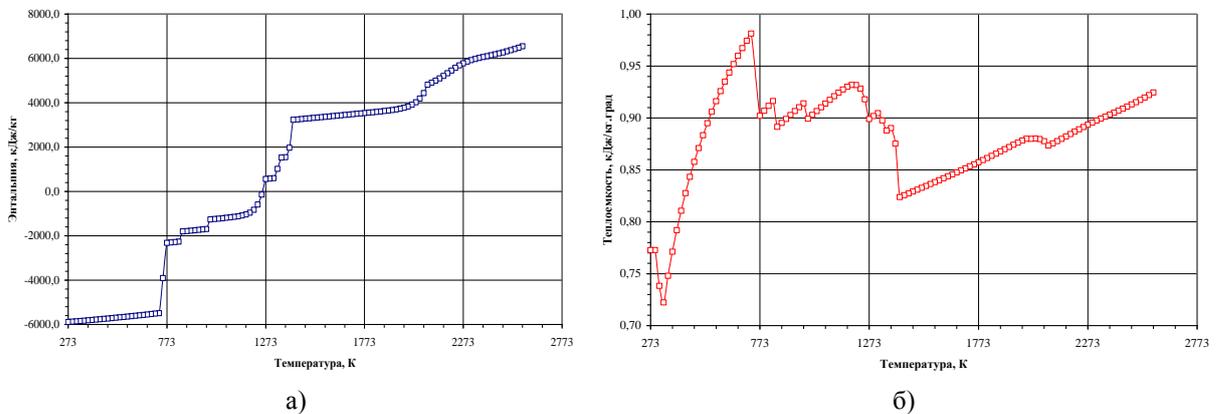
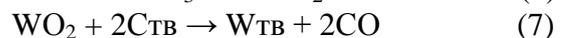
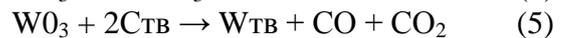


Рис. 7. Термодинамические свойства в стехиометрической смеси 46Cr:81C:69O (10^{-3} Па)

Таким образом, термодинамические расчеты показали, что возможно образование однофазных карбидов хрома Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2 при более низких температурах в вакууме, чем при атмосферном давлении.

Карбиды вольфрама. Процесс взаимодействия окислов вольфрама с углеро-

дом (сажей), Согласно [5], осуществляется по следующим реакциям:



Температура начала взаимодействия триоксида вольфрама с сажей $\sim 720^\circ\text{C}$ [5].

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

Карбид WC. На рис. 8 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.8), температура образова-

ния которого снижается с 793 K (10^5 Па) до 393 K (10^{-3} Па). Температура начала образования WC также снижается с 853 K (10^5 Па) до 473 K (10^{-3} Па). В области 3 фиксируется присутствие карбида WC и некоторого количества углерода. Последний газифицируется в результате взаимодействия с оксидом CO_2 , образуя оксид CO . Снижение общего давления в системе приводит к снижению температурного интервала с $853\text{-}2533\text{ K}$ до $473\text{-}953\text{ K}$. Особо стоит отметить поведение области 4, в которой наблюдается снижение температурной устойчивости карбида WC в присутствии газовой среды, содержащей оксиды CO и CO_2 .

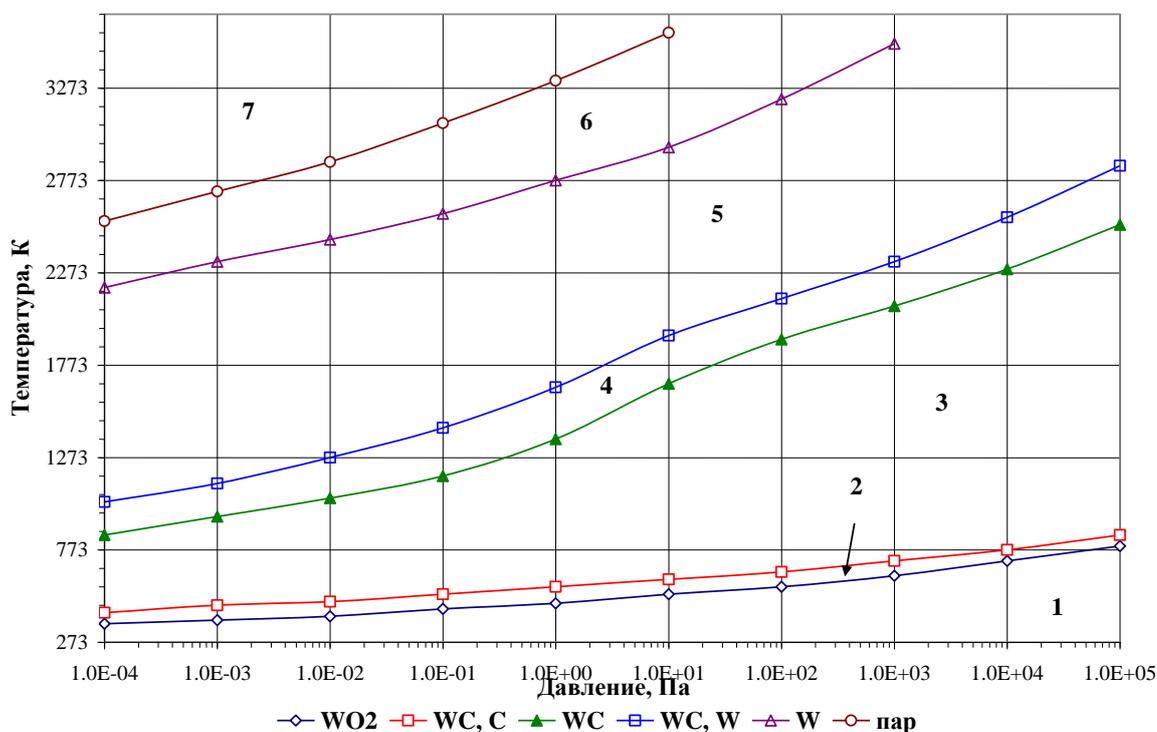


Рис. 8. Характер взаимодействия оксида WO_3 с углеродом (стехиометрический состав W:3O:4C)

Изменение состава конденсированной фазы при давлении $P=10^{-3}\text{ Па}$ свидетельствует о сложных фазовых превращениях, протекающих при синтезе карбида WC (рис.9.а). Первоначально, при 393 K образуется оксид WO_2 , который далее при 473 K реагирует с углеродом, образуя карбид WC. Карбид WC присутствует однофаз-

ным только в температурном интервале от 913 до 1133 K . При низких температурах ($473\text{-}913\text{ K}$) WC содержит в качестве примеси углерод, а при высоких ($> 1133\text{ K}$) – вольфрам. Температурный интервал существования однофазного карбида WC увеличивается до $2533\text{ – }2853\text{ K}$ (область 4, рис.8) при увеличении общего давления

до 10^5 Па. В то время как, расширяется область 3 (рис.8) до 853-2533 К, в которой

присутствует в качестве примеси углерод.

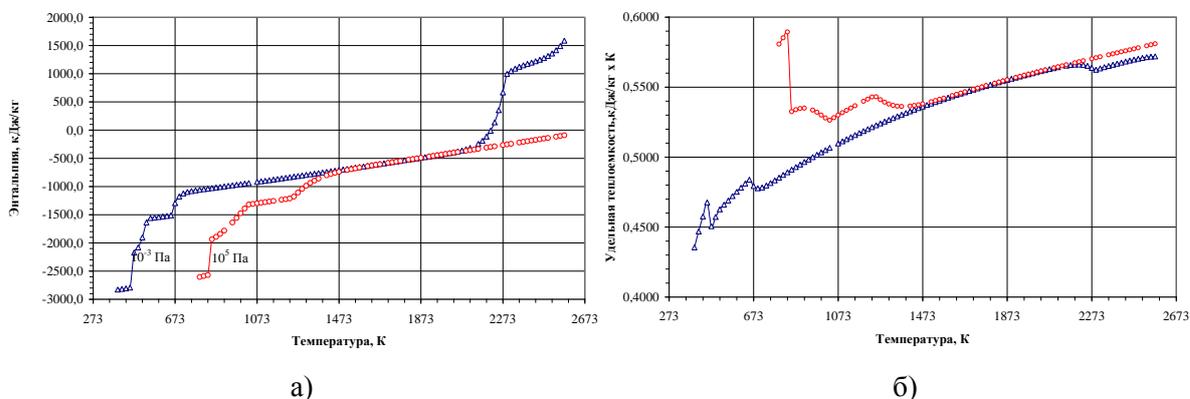


Рис. 9. Термодинамические свойства в стехиометрической смеси W:3O:4C (10^{-3} Па): а)- ΔH , б)-Ср

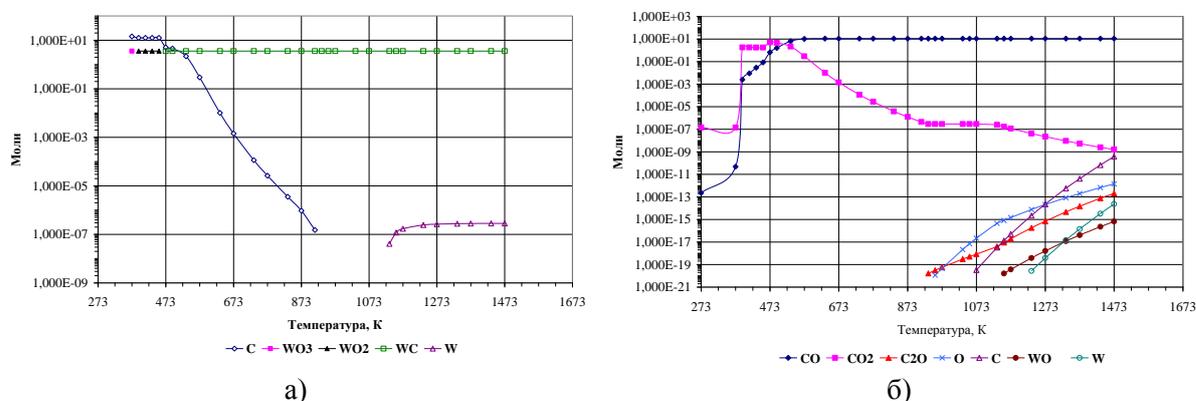


Рис.10. Фазовый состав в стехиометрической смеси W:3O:4C (10^{-3} Па): а)- конденсированная фаза, б)- газовая фаза

Изменение состава в газовой фазе (рис.9.б) 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.

Список литературы

- [1] Смирнягина Н.Н., Цыренжапов Б.Б., Милонов А.С. // Журнал физической химии. 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 // Известие вузов. Физика. 2006. № 10, Приложение, С. 273-276.
- [3] Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.:Металлургия 1976, 560 с.
- [4] Самсонов Г.В., Косолапова Т.Я., Домасевич Л.Т. Свойства, методы получения и области применения тугоплавких карбидов и сплавов на их основе. Киев, 1974, 208с.
- [5] Карбиды и сплавы на их основе. Киев, 1976, 408с.

[6] *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Температурных неорганических системах.
Термодинамическое моделирование в высокотем- М.Металлургия, 1994. 352с.