

УДК 669.017.112:669.27

**В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН Украины;  
**И. В. Савчук, А. Г. Беляева**, инженеры

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина*

### **СИНТЕЗ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА (Ti, W)C**

*A solid solution of tungsten carbide in titanium carbide (Ti,W)C by environmental friendly method (without carbon black) by gas-phase carbonizing in medium with precisely controlled carbon potential are synthesized. This provided stability of production of solid solutions with combined carbon content up to 98 – 99 mass. % from stoichiometrical, the content of free carbon being in the range of hundredths of a percent.*

Твердый раствор карбида вольфрама в карбиде титана (Ti,W)C наряду с монокарбидом вольфрама WC и кобальтом используют в производстве твердых сплавов TiC–WC–Co. Изготовление титановольфрамового карбида (Ti,W)C является одной из важных самостоятельных операций.

Традиционно твердый раствор (Ti,W)C с соотношением TiC : WC = 32 : 68 (по массе) в производстве титановольфрамовых твердых сплавов получают из шихты TiO<sub>2</sub> + WC + сажа при температуре 2200 – 2300 °C в токе водорода. Однако в результате реакции карбидизации не происходит полного насыщения твердого раствора углеродом до теоретического содержания (10,56 (по массе)). При этом отклонение от теоретического содержания углерода может достигать 1 % (по массе) или 5 мол. %.

Для указанного соотношения карбидов титана и вольфрама, как видно из работы [1], однофазная область твердого раствора (Ti,W)C граничит с двухфазной областью (Ti,W)C + W. Следовательно, в процессе спекания сплавов TiC–WC–Co взаимодействие бедноуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C с кобальтом при малейшем его обезуглероживании может привести к образованию фазы типа η1 (по аналогии с системой WC–Co), из-за наличия которой резко снижается прочность сплавов. Твердый раствор, полученный в атмосфере водорода из шихты, содержащей сажу, может содержать до 1 % (по массе) свободного углерода, что при спекании приводит к появлению в структуре сплава свободного углерода и снижению как прочности, так и износостойкости сплавов.

Физико-механические и эксплуатационные свойства сплавов снижаются не только при таких колебаниях содержания углерода, которые приводят к появлению дополнительных фаз (η1 или графит), но и при небольших изменениях содержания углерода, не приводящих к изменению фазового состава сплава, но отражающихся на составе связующей фазы [2]. Оптимальным сочетанием прочности и износостойкости обладают сплавы TiC–WC–Co, находящиеся на высокоуглеродистой стороне трехфазной области [3]. В связи с этим использование высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C с минимальным содержанием в нем свободного углерода даст возможность получать титановольфрамовые твердые сплавы с высокими эксплуатационными характеристиками.

Приготовление высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C, не содержащего структурно несвязанный углерод, является сложной задачей из-за широкой области гомогенности карбида титана [4], высокой химической прочности окислов титана и высокого химического сродства титана как к кислороду, так и к азоту [5]. Сложный раствор (Ti,W)C, полученный в печах в атмосфере водорода, как правило, имеет недостаток углерода и содержит примеси азота, кислорода и структурно свободного углерода. В работах [6, 7] нам удалось избавиться от свободного углерода, снизив его содержание в твердом растворе (Ti,W)C до ничтожно малых значений (сотых долей процента). Это стало возможным благодаря использованию газофазного карбюризатора (метановодородной смеси с прецизионно контролируемым угле-родным потенциалом). При этом твердый раствор (Ti,W)C, полученный методом газофазной карбидизации, содержал связанного углерода на 4–5 % больше, чем при использовании сажи. Такого результата удалось добиться при замене в шихте (TiO<sub>2</sub> + WC) 50 % (по массе) и более TiO<sub>2</sub> на металлический порошок титана. Кроме того, бессажевая карбидизация позволила получать более чистые порошки твердого раствора карбида вольфрама в карбиде титана без вредных примесей, содержащихся в саже, упростила и удешевила процесс, улучшила условия труда и экологическую обстановку в цехах. Учитывая такие преимущества газофазной карбидизации, целесообразно было продолжить изучение этого метода для синтеза высокоуглеродистого титановольфрамового карбида.

Настоящая работа посвящена оптимизации условий синтеза высокотемпературного насыщенного по углероду твердого раствора (Ti,W)C с минимальным содержанием примесей кислорода, азота и структурно свободного углерода при карбидизации в газовой среде с прецизионно контролируемым углеродным потенциалом.

Синтез твердого раствора проводили при температуре 2200 °C в трубчатой горизонтальной печи с графитовым нагревателем в метановодородной газовой среде и непрерывной продвижке через печь контейнеров с шихтой. Для исключения появления свободного углерода в готовом продукте задавали такую концентрацию метана в водороде, которая ниже равновесной над углеродом, но достаточна для образования твердого раствора (Ti,W)C. Из-за отсутствия данных по равновесной концентрации метана над твердым раствором (Ti,W)C нижнюю границу концентрации метана над водородом принимали равной равновесной концентрации метана над карбидом вольфрама при выбранной температуре карбидизации [8, 9]. Заданная концентрация метана в метановодородной смеси обеспечивалась с помощью специального газового блока печи и непрерывно контролировалась с помощью газоанализатора ГИАМ-15 с точностью до 0,1 % (по объему). Содержание общего углерода с точностью до 0,01 % (по массе) и свободного углерода с точностью до 0,005 % (по массе) определяли химическим анализом, используя объемный метод. Полученный твердый раствор исследовали с использованием рентгенофазового метода.

Состав шихты подбирали в расчёте на соотношение в готовом продукте TiC : WC = 32 : 68. При таком соотношении компонентов твердый раствор (Ti,W)C должен содержать равновесную концентрацию WC, соответствующую температуре спекания сплавов группы ТК (1500 – 1550 °C) [3]. В качестве компонентов шихты использовали следующие порошки: карбидов WC и TiC, металлический электролитический Ti и TiO<sub>2</sub> (рутил). Для оценки влияния типа карбюризатора (твердофазного и газофазного) на качество твердого раствора (Ti,W)C были получены твердые растворы в среде водорода из шихты TiO<sub>2</sub> + WC + сажа при тех же временных и температурных режимах.

На рис. 1 и 2 показана зависимость содержания углерода (общего, связанного и свободного) в твердых растворах (Ti,W)C от состава исходной шихты (по содержанию сажи). Для сравнения на рис. 1 приведено теоретическое содержание углерода в твердом растворе при указанном соотношении TiC : WC.

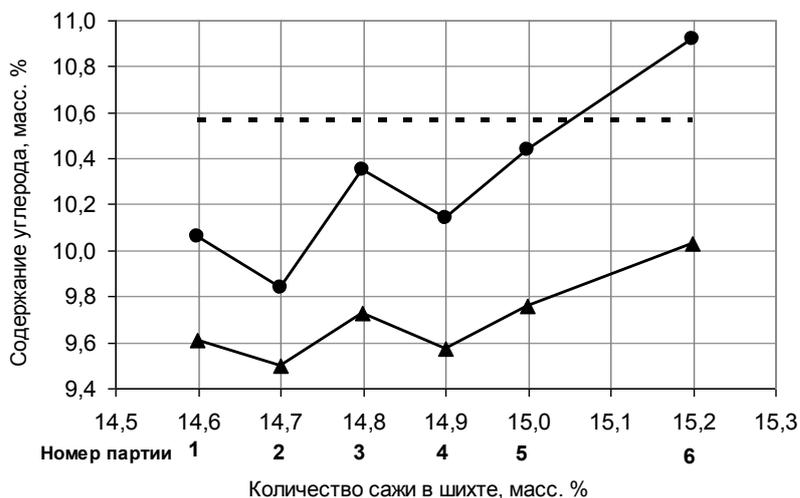


Рис. 1. Содержание углерода в образцах твердого раствора (Ti,W)C, полученных методом твердофазной карбидизации, в зависимости от количества сажи в исходной шихте: ● – общее содержание углерода; ▲ – содержание связанного углерода; - - - теоретическое содержание углерода в твердом растворе.

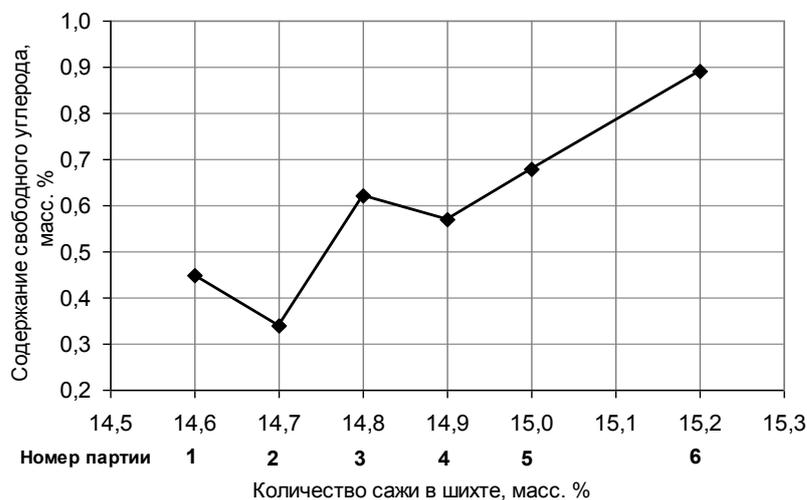


Рис. 2. Содержание свободного углерода в образцах твердого раствора (Ti,W)C, полученных методом твердофазной карбидизации, в зависимости от количества сажи в исходных шихтах.

Из рис. 1 видно, что в случае карбидизации в токе водорода шихты с различным количеством сажи (с некоторым недостатком сажи – партии 1 и 2, различным избытком сажи – партии 4 – 6 и со стехиометрическим содержанием углерода в твердом растворе  $(Ti,W)C$  для выбранного соотношения  $TiC : WC$  – партия 3), содержание связанного углерода в твердом растворе колебалось в пределах 9,5 – 9,8 % (по массе), что соответствует 90 – 93 % (по массе) от стехиометрического.

При этом значительное количество углерода 0,3 – 0,7 % (по массе) находилось в продукте в свободном состоянии (рис. 2). Максимальное содержание связанного углерода, которое удалось получить (партия 6), составило чуть более 10 % (по массе), при этом в продукте имелось до 0,9 % свободного углерода.

Следует отметить, что при повышении содержания сажи в шихте выше 14,8 % (по массе), что соответствует получению  $(Ti,W)C$ , содержащего 10,56 % (по массе) углерода, всё большее количество углерода в порошке твердого раствора оставалось в свободном состоянии в виде графита. Следовательно, как показали опыты, твердый раствор, полученный методом твердофазной карбидизации (сажей) имеет дефицит связанного углерода от 0,6 до 1,0 % (по массе) независимо от избытка сажи в исходной шихте. Кроме того, от партии к партии наблюдается значительное колебание содержания углерода в  $(Ti,W)C$ , что, вероятно, обусловлено выгоранием ее в процессе карбидизации в среде водорода, всегда содержащего примеси влаги и кислорода, а также из-за ошибок, допускаемых при взвешивании сажи и компонентов шихты.

Как было отмечено в работах [6, 7], твердый раствор  $(Ti,W)C$ , полученный из шихты  $TiO_2 + WC$  в метановодородной среде, представлял собой плотный спек и имел значительный дефицит связанного углерода (до 2 % (по массе)). Уплотнение исследуемого материала было обусловлено тем, что в процессе карбидизации  $TiO_2$  плавился ( $T_{пл} = 1870$  °C), вследствие чего продукт превращался в газонепроницаемый спек, что и тормозило процесс газофазной карбидизации. В связи с этим было принято решение вводить в шихту разбавители для облегчения процесса газофазной карбидизации, для чего часть  $TiO_2$  заменяли на порошок металлического электролитического  $Ti$ , или порошок  $TiC$ , или на смесь этих порошков.

На рис. 3 показана зависимость содержания связанного углерода в образцах твердого раствора  $(Ti,W)C$ , полученных методом газофазной карбидизации, в зависимости от соотношения титансодержащих компонентов шихты  $TiO_2/Ti$  или  $TiO_2/TiC$ .

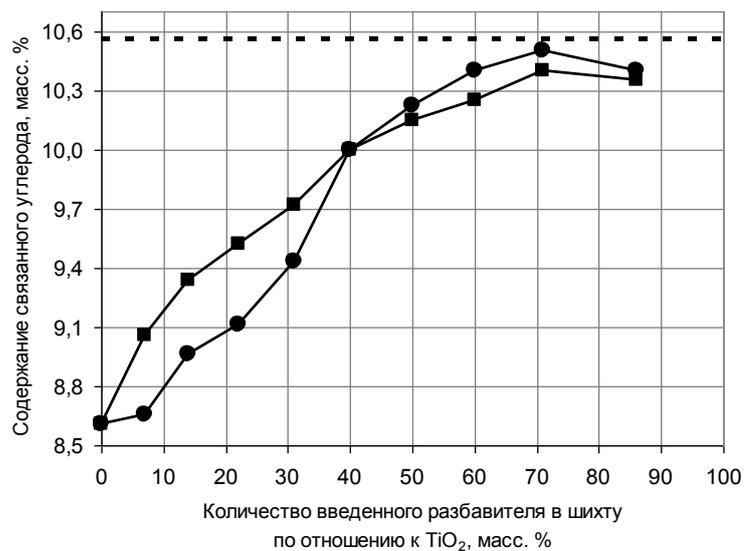


Рис. 3. Содержание связанного углерода в образцах твердого раствора  $(Ti,W)C$ , полученных методом газофазной карбидизации, в зависимости от количества введенного разбавителя в шихту по отношению к  $TiO_2$ : ● – Ti; ■ –  $TiC$ ; - - - теоретическое содержание углерода в твердом растворе.

Из рис. 3 видно, что при увеличении количества Ti и  $TiC$  в исходной смеси содержание связанного углерода в конечном продукте возрастало и достигало максимального значения при замене 65–75 % (по массе)  $TiO_2$  на Ti или  $TiC$ . Достаточно высокоуглеродистый твердый раствор  $(Ti,W)C$ , содержащий не менее 10 % (по массе) свободного углерода, можно получить уже при замене чуть более 40 % (по массе)  $TiO_2$  на Ti или  $TiC$ . При таком соотношении компонентов шихты продукт карбидизации представлял собой пористый порошок и легко перетирался. Содержание свободного углерода во всех случаях при использовании равновесной метановодородной среды в качестве карбюризатора не превышало 0,04 % (по массе).

Следует отметить, что при соотношении компонентов шихты  $TiO_2$  к Ti или к  $TiC$ , равном 60/40, не удавалось стабильно получать качественный твердый раствор с высоким содержанием связанного углерода (не менее 10 % (по массе)). В этих случаях незначительное изменение исходных параметров процесса карбидизации (повышение влажности метановодородной среды, снижение температуры более чем на 50 °C) может оказывать негативное влияние на качество твердого раствора  $(Ti,W)C$ , снижая в конечном продукте содержание связанного углерода.

В то же время введение в шихту более 75 % (по массе) Ti или  $TiC$  по отношению к  $TiO_2$  не приводило к дальнейшему повышению содержания связанного углерода в твердом растворе. Кроме того, порошок сложного карбида  $(Ti,W)C$  растирался значительно хуже, что требовало дополнительного размола. Разница в содержании углерода в твердом растворе при использовании в качестве разбавителей Ti и  $TiC$  небольшая и при содержании более 40 % (по массе) разбавителя в исходной шихте по отношению к  $TiO_2$  практически не выходит за пределы погрешности эксперимента.

В связи с этим в качестве оптимального состава можно рекомендовать шихты  $WC + (TiO_2 + Ti)$  или  $WC + (TiO_2 + TiC)$ , в которых 65 – 75 % (по массе)  $TiO_2$  заменено на Ti или  $TiC$  соответственно. Такое соотношение исходных компонентов шихты позволяет синтезировать (при стандартных технологических условиях) в метановодородной среде, содержащей равновесное количество метана, высокоуглеродистый твердый раствор  $(Ti,W)C$ , в котором содержание связанного углерода составляет 98–99 % (по массе) от стехиометрического, а количество свободного ничтожно мало (не более 0,04 % (по массе)).

В настоящей работе также были проведены исследования по выяснению влияния исходных характеристик разбавителей на качество синтезируемого титановольфрамового карбида. Для этого в качестве компонентов шихты использовали TiC с относительно высоким содержанием углерода ( $C_{\text{общ}} = 20,2$  % (по массе)) и TiC\* со значительным недостатком углерода ( $C_{\text{общ}} = 17,17$  % (по массе)), а также их смесь Ti + TiC или Ti + TiC\* в равном соотношении в пересчете на карбид титана в конечном продукте. Исследования проводили при тех же режимах. Разбавители вводили в рекомендуемых выше количествах для получения высокоуглеродистых твердых растворов (Ti,W)C.

В табл. 1 приведены данные по влиянию состава и соотношения титансодержащих компонентов исходных шихт на содержание углерода в конечном продукте. Присутствие свободного углерода во всех полученных образцах твердого раствора (Ti,W)C не превышало 0,05 % (по массе).

Из табл. 1 видно, что даже использование ненасыщенного углеродом карбида титана TiC\* (партии 7 – 9) позволяет получать насыщенные углеродом твердые растворы (Ti,W)C. Кроме того, газофазный карбюризатор позволяет повысить содержание углерода в карбиде титана TiC\* с 17,17 до 19,80 % (по массе).

Использование смеси Ti и TiC или Ti и TiC\* в качестве компонентов шихты в определенной степени облегчало процесс синтеза (Ti,W)C и позволяло стабильно получать твердые растворы с содержанием связанного углерода до 97 % от стехиометрического уже при введении 50 % (Ti + TiC) по отношению к TiO<sub>2</sub> в шихту для карбидизации (партия 10).

Таблица 1. Влияние состава и соотношения титансодержащих компонентов исходных шихт на насыщенность конечного продукта углеродом

№ п/п	Состав шихты	Содержание углерода в конечном продукте, % (по массе)
1	WC+(50 % TiO <sub>2</sub> +50 % Ti)	10,17
2	WC+(40 % TiO <sub>2</sub> +60 % Ti)	10,30
3	WC+(30 % TiO <sub>2</sub> +70 % Ti)	10,40
4	WC+(50 % TiO <sub>2</sub> +50 % TiC)	10,10
5	WC+(40 % TiO <sub>2</sub> +60 % TiC)	10,25
6	WC+(30 % TiO <sub>2</sub> +70 % TiC)	10,31
7	WC+(50 % TiO <sub>2</sub> +50 % TiC*)	9,98
8	WC+(40 % TiO <sub>2</sub> +60 % TiC*)	10,17
9	WC+(30 % TiO <sub>2</sub> +70 % TiC*)	10,36
10	WC+(50 % TiO <sub>2</sub> +(50 % (Ti+TiC)))	10,25
11	WC+(40 % TiO <sub>2</sub> +(60 % (Ti+TiC)))	10,31
12	WC+(30 % TiO <sub>2</sub> +(70 % (Ti+TiC)))	10,40
13	WC+(50 % TiO <sub>2</sub> +(50 % (Ti+TiC*)))	10,02
14	WC+(40 % TiO <sub>2</sub> +(60 % (Ti+TiC*)))	10,20
15	WC+(30 % TiO <sub>2</sub> +(70 % (Ti+TiC*)))	10,37
16	WC+TiC до прокаливания $C_{\text{общ}}=10,46$ % (по массе)	10,44
17	WC+TiC* до прокаливания $C_{\text{общ}}=9,75$ % (по массе)	10,17
18	TiC до прокаливания $C_{\text{общ}}=20,2$ % (по массе)	20,26

Примечание. TiC\* – карбид титана с недостатком углерода.

При прокаливании механической смеси WC + TiC\* со значительным недостатком углерода (9,75 % (по массе), партия 17) его содержание в конечном продукте возросло за счет метана газовой среды более чем на 0,4 % (по массе) и составило 10,17 % (по массе).

Сравнительная характеристика твердых растворов по содержанию в них углерода, полученных при использовании газофазного карбюризатора с прецизионно контролируемым углеродным потенциалом, и твердофазного карбюризатора, показана на рис. 4. Видно, что применение газофазного карбюризатора и разбавителей шихты позволяет с высокой точностью обеспечить получение твердого раствора (Ti,W)C, насыщенного по углероду, и снизить наличие связанного углерода в нем в десятки раз.

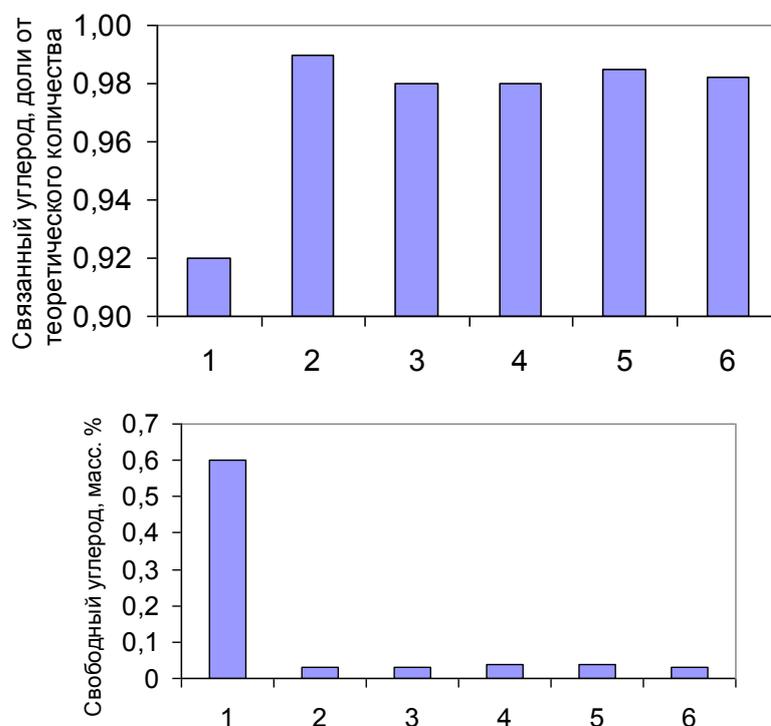


Рис. 4. Содержание углерода в образцах твердого раствора (Ti,W)C при разных способах карбидизации: 1 – сажей в среде водорода; 2 – 6 – в метановодородной среде, при замене в шихте 70 – 80 масс. % TiO<sub>2</sub> на: 2 – Ti; 3 – TiC; 4 – TiC\*; 5 – (Ti + TiC); 6 – (Ti + TiC\*). (В случае 5 и 6 – в равном соотношении в пересчете на карбид титана в конечном продукте).

### Выводы

Учитывая, что недостаток связанного углерода в твердом растворе (Ti,W)C, полученном методом карбидизации сажей, восполняется кислородом и азотом [10], что ухудшает качество сплавов группы ТК, следует отметить, что новая технология получения твердого раствора (Ti,W)C имеет значительные преимущества перед существующими, которые предусматривают использование сажи. Заменяв сажу на метановодородную газовую среду, мы исключили не только загрязнение окружающей среды, улучшили условия труда и повысили производительность, но и обеспечили с высокой точностью содержание углерода в (Ti,W)C, достигающее 98 – 99 % от стехиометрического, и снизили присутствие свободного углерода в десятки раз.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что правильный подбор состава метановодородной среды, технологии приготовления шихты и режимов синтеза твердого раствора (Ti,W)C позволяют кардинально изменить производственный процесс твердых сплавов.

### Литература

1. Nowotny H., Parthe E., Kieffer R., Benesowsky F. Das Dreistoffsystem Titan – Wolfram – Kohlenstoff // Z. Metallkunde. – 1954. – Bd. 45. – P. 97–101.
2. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. Уч. пособ. для вузов. – 2-е изд. доп. и перераб. / Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский А. В. – М.: «МИСИС», 2004. – 464 с.
3. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Metallurgia, 1976. – 527 с.
4. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Metallurgia, 1987. – 216 с.
5. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Metallurgia редких металлов. – М.: Metallurgizdat, 1955. – 608 с.
6. Бондаренко В. П., Кораблёв С. Ф., Епик И. В. Получение твердого раствора (Ti,W)C в прецизионно контролируемой газовой среде // Сверхтв. материалы. – 1999. – № 2. – С. 43–46.
7. Бондаренко В. П., Кораблёв С. Ф., Епик И. В. Синтез твердого раствора TiC–WC в водороде, содержащем равновесное количество метана // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 7. – С. 14–16.
8. Бондаренко В. П., Павлоцкая Э. Г. Высокотемпературный синтез карбида вольфрама // Порошковая металлургия. – 1995. – № 5. – С. 21 – 26.
9. Петухов А. С., Уварова И. В., Бондаренко В. П. и др. Закономерности низкотемпературного синтеза карбида вольфрама и смеси WC–Co в метано-водородной газовой среде // Порошковая металлургия. – 1992. – № 10. – С. 31–35.
10. Рыбальченко Р. В., Нечаева Н. П. Сопоставление способов и выбор оптимального варианта изготовления высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C для производства твердых сплавов // Сб. науч. тр. ВНИИТС № 15. – М.: Metallurgia, 1975. – С. 190–200.

*Поступила 16.07.07.*