

К. т. н. **П. М. Бажин**<sup>1</sup> (✉), **А. С. Савельев**<sup>1,2</sup>, д. ф.-м. н. **А. М. Столин**<sup>1,3</sup>,  
к. т. н. **А. В. Аборкин**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН», г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», г. Владимир, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 666.3:620.22-419.8]:[666.762.091+666.3.032.65

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiC-W<sub>2</sub>C-Co МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Данная работа посвящена изучению технологических аспектов получения электродных материалов на основе TiC-Co, дисперсно-упрочненных твердосплавными частицами карбида вольфрама, которые образуются в ходе синтеза из исходных компонентов вольфрама и сажи и равномерно распределяются по всему объему образца при экструзии.

**Ключевые слова:** СВС-экструзия, дисперсно-упрочненные твердосплавные частицы, электрод, карбид титана.

### ВВЕДЕНИЕ

Метод СВС-экструзии является перспективным, а главное преимущество его заключается в том, что за сравнительно короткое время (десятки секунд) можно проводить синтез материала из твердосплавных тугоплавких порошков и получать длинномерные изделия заданной формы и размера всего в одну технологическую стадию [1, 2]. Ранее [3] были проведены исследования по получению методом СВС-экструзии длинномерных стержней из материалов на основе TiC-Co, а также изучены их физико-механические свойства. Выбранные смеси в определенных соотношениях используют для получения синтетических твердосплавных инструментальных материалов, они являются наиболее распространенными при изготовлении электродов для наплавки и электроискрового легирования. Результаты лабораторных и промышленных испытаний показали перспективность использования защитных покрытий, полученных электродами на основе этих материалов.

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования была выбрана композитная керамика на основе TiC-Co-W<sub>2</sub>C. В табл. 1 приведены характеристики исходных

порошков. Использовали следующий состав исходной смеси, мас. %: Ti 56, C 14, Co 25, W 5. Химические реакции выбранного состава: Ti + C + W + Co → TiC + W<sub>2</sub>C + Co, Ti + C → TiC, W + C → W<sub>2</sub>C.

Основной тепловой вклад в химическую реакцию вносит реакция между титаном и сажой (55 ккал/моль), которая поддерживает синтез в самораспространяющемся режиме. Небольшой тепловой вклад вносит также образование карбида вольфрама (11 ккал/моль) [4]. Кобальт в данном случае является инертным компонентом и выступает в качестве связующего металла для улучшения пластичности синтезированного материала при его экструдировании через формующую матрицу. Это возможно за счет того, что кобальт плавится при горении (температура плавления кобальта 1498 °С, температура горения выбранного состава >1800 °С), выполняя роль пластичной смазки при СВС-экструзии.

Из предварительно смешанной шихты исходных порошковых компонентов прессовали заготовки массой 40 г, высотой 28 и диаметром 25 мм, относительной плотностью 0,5. На основе термпарных экспериментов было установлено, что температура горения выбранного состава составила 1800–1860 °С. При использовании теплоизоляционной оболочки заготовки температура горения составила 1950–2200 °С. Таким образом, теплоизоляция позволила повысить температуру горения примерно на 300 °С, что положительно сказывается на СВС-экструзии, поскольку время живучести синтезированного



П. М. Бажин  
E-mail: olimp@ism.ac.ru

Таблица 1. Характеристики исходных материалов

Порошок	Марка порошка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества, %, не менее	Размер частиц основной фракции, мкм, менее	Плотность, 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>
Ti (титан)	ПТС	ТУ 14-22-57-92	99,0	120	1,0
C (сажа)	ПМ-15ТС	ОСТ 38-1531-73	99,1	1	2,0
Co (кобальт)	ПК1у	ГОСТ 123-2008	99,98	45	8,7
W (вольфрам)	ПВ1у	ТУ14-22-143-2000	99,98	1,7	19,6

материала, т. е. его способности к высокотемпературному деформированию, при этом возрастает. Спрессованные заготовки помещали в пресс-форму, в которой вольфрамовой спиралью инициировалась химическая реакция, и через заданное время задержки проводили экструдирование синтезированного материала через формующую матрицу с диаметром выходного сечения 3 мм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших технологических режимных параметров при СВС-экструзии является время задержки  $\tau_3$  — интервал между инициированием горения (началом химической реакции) и моментом приложения давления плунжером пресса. На рис. 1 показана зависимость длины экструдированных образцов от времени задержки.

Введем в рассмотрение следующие характерные параметры: время реагирования  $\tau_p$ , время структурообразования материала  $\tau_{стр}$  и потери материалом пластических свойств — время живучести  $\tau_ж$ . Параметры  $\tau_p$  и  $\tau_{стр}$  являются, по существу, эффективными параметрами процессов химического реагирования (образование конечного продукта) и структурообразования (формирование компактного материала), а параметр  $\tau_ж$  отражает действие реологических факторов. В зависимости от соотношения времени задержки  $\tau_3$  и характерных параметров  $\tau_p$ ,  $\tau_{стр}$  и  $\tau_ж$  реализуются различные предельные случаи для получения образцов электродов методом СВС-экструзии.

При малом времени задержки ( $\tau_3 < \tau_p$ ) материал выдавливается в виде некомпактированного

синтезированного порошка и непрореагировавших исходных компонентов. При этом происходит выжимание под нагрузкой капле металлической связки кобальта. Это связано с тем, что реакция образования конечного продукта во всем объеме не завершена, структура сплава не сформирована, а металлическая связка находится в жидком состоянии. При увеличении времени задержки ( $\tau_p < \tau_3 < \tau_{стр}$ , восходящая ветвь кривых) начинают появляться фрагменты сформированного сплава, однако часть материала выдавливается в виде порошка твердой основы. Эта область характеризуется наличием неравномерного поля температур в образце, сосуществованием объемных зон со сформированной структурой и зон с жидкой связкой [5, 6]. По мере приближения  $\tau_3$  к  $\tau_{стр}$  доля сформированного материала увеличивается (соответственно растет полнота выдавливания) и достигает максимума при  $\tau_3 = \tau_{стр}$ . Это время соответствует выходу реологических свойств синтезированного материала на оптимальный уровень для сдвигового деформирования при уплотнении и выдавливании. Таким образом, по экстремуму кривой  $l(\tau_3)$  можно условно определить значение  $\tau_{стр} \approx 4$  с. При дальнейшем увеличении времени задержки ( $\tau_{стр} < \tau_3$ ) постепенно уменьшается полнота выдавливания (нисходящая ветвь кривых), поскольку остывание сформированного материала приводит к расширению потерявших способность к деформированию объемных зон образца. И, наконец, при  $\tau_3 > \tau_ж$  вследствие потери живучести приматричных областей полностью закупоривается выходное сечение матрицы и прекращается выдавливание. Таким образом, можно экспериментально определить  $\tau_ж \approx 6$  с в реальных условиях проведения СВС-экструзии.

Для определения оптимальной величины задаваемого давления исследовали влияние этого параметра на длину экструдированных образцов (рис. 2). Анализируя полученную зависимость, можно сделать вывод, что процесс экструзии идет при росте давления из-за непрерывного остывания материала. Ограничивая давление сверху, мы прерываем процесс на разных стадиях. Факт насыщения зависимости  $l(P)$  при неполном выдавливании можно объяснить потерей живучести материала в пресс-остатке. Давление, соответствующее насыщению и являющееся оптимальным для исследуемого состава, составляет 100 МПа.

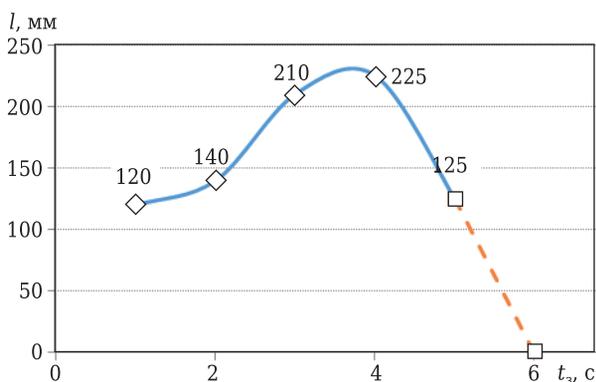


Рис. 1. Зависимость длины  $l$  экструдированных образцов от времени задержки  $\tau_3$

При синтезе выбранного состава без последующего экструдирования образцы представляют собой брикет пористостью до 35 %, который состоит из следующих фаз (рис. 3): TiC (~50 мас. %), Co (~25 мас. %), W<sub>2</sub>C (~5 мас. %) и TiO (~20 мас. %). В материале наблюдается также свободный углерод (из-за его аморфности на рис. 3 не виден), который из-за большого сродства титана с кислородом остался непрореагировавшим. После СВС-экструзии образцы состоят из следующих фаз: TiC (70 мас. %), Co (25 мас. %) и W<sub>2</sub>C (5 мас. %); TiO во всем объеме образцов не обнаружен. Таким образом, можно утверждать, что условия экструдирования предотвращают попадание кислорода в зону горения и синтеза материала. За счет высоких степеней деформации при экструзии получены образцы пористостью 1–2 %.

Ранее [7] было показано характерное матричное строение экструдированных образцов: твердосплавные частицы карбида титана TiC, близкие по форме к сферическим, расположены в металлической матрице кобальта. Характерные размеры зерен в произвольном направлении (в продольных и поперечных шлифах) примерно одинаковы, что дополнительно указывает на сфероподобность зерен карбида титана. Размеры TiC составляют от 1 до 10 мкм. Локально по объему

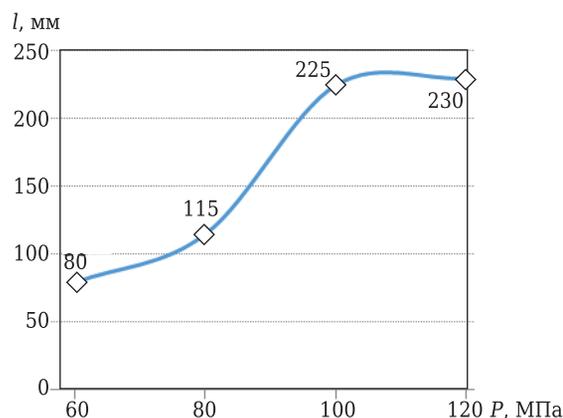


Рис. 2. Зависимость длины *l* экструдированных электродов от давления прессования *P*

расположены частицы W<sub>2</sub>C сферической формы размерами 1–3 мкм (белые области на рис. 4). Характерной особенностью структуры полученных материалов является наличие твердосплавных зерен с кольцевой структурой (на рис. 4 обозначены кругами), которая соответствует карбиду титана и нестехиометрическому карбиду титана с внедренными в кристаллическую решетку атомами вольфрама (на рис. 4 обозначены окружностями). На микроструктуре это выражено че-

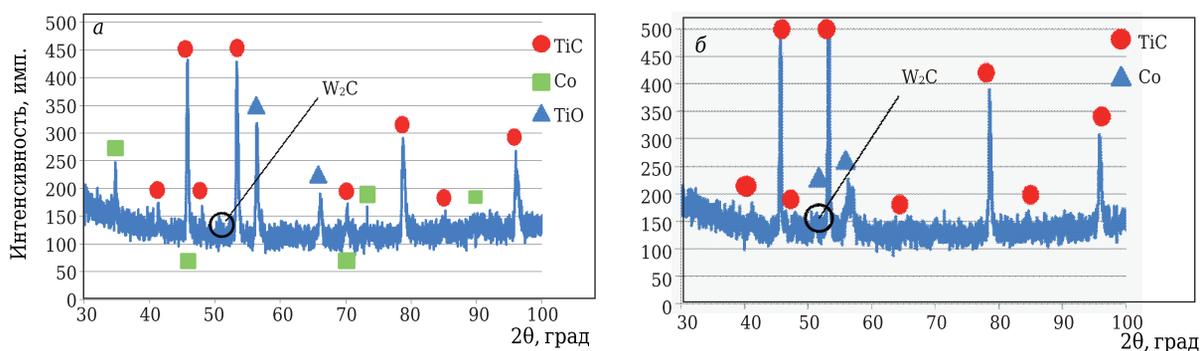


Рис. 3. Рентгенограммы синтезированных материалов до (а) и после СВС-экструзии (б)

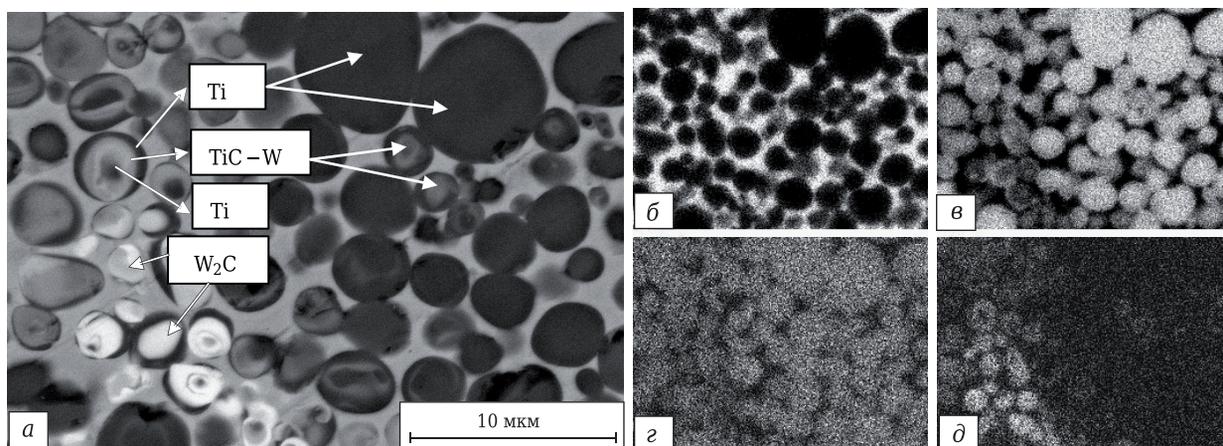


Рис. 4. Характерный вид микроструктуры экструированных СВС-материалов (а) и характеристическое изображение элементов Co (б), Ti (в), С (з) и W (д)

Таблица 2. Состав и характеристики СВС-электрода

Марка СВС-электрода	Состав СВС-электрода, мас. %			Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %
	TiC	W <sub>2</sub> C	Co			
СТИМ-2/30К	70	–	30	800–950	5,7–5,8	1–2
Полученного	70	5	25	1150–1200	5,8–5,9	1–2

редованием в зерне светлых и темных областей, характерных для TiC и TiC–W. Это подтверждает также характеристическое изображение элементов при рентгеноспектральном анализе. Из рис. 4 видно, что спектры вольфрама частично накладываются на титановые, а те области, в которых наблюдаются стехиометрические зерна W<sub>2</sub>C, окрашены в более яркие цвета.

За счет образования дисперсно-упрочняющей фазы W<sub>2</sub>C микротвердость электрода повысилась до 30 % по сравнению с СВС-электродами на основе TiC–Co (табл. 2). При этом плотность электрода незначительно возросла до 5,9 г/см<sup>3</sup>. Пористость полученных материалов, как и в случае без W<sub>2</sub>C, находится на уровне 1–2 %. Повышенные значения микротвердости и наличие дисперсно-упрочняющей фазы в разработанных материалах положительно сказываются на увеличении твердости и износостойкости защитных покрытий, полученных методом ЭДН [7, 8].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС-экструзии получены длинномерные керамические материалы на основе TiC–Co

с дисперсно-упрочняющей фазой W<sub>2</sub>C. Изучено влияние технологических параметров на длину и качество экструдированных стержней. Установлено, что при использовании теплоизоляционной оболочки температура горения системы на основе TiC–W<sub>2</sub>C–Co в реальных условиях проведения СВС-экструзии повысилась на 300 °С и составила 1950–2200 °С.

Показано, что при СВС-экструзии полученный материал состоит из TiC, Co, W<sub>2</sub>C без оксидных включений, характерных для синтеза без последующего пластического деформирования. Для материалов характерна матричная структура: твердосплавные частицы TiC (размерами 1–10 мкм), близкие по форме к сферическим, расположены в металлической матрице кобальта. Локально по объему распределены частицы W<sub>2</sub>C сферической формы размерами 1–3 мкм. Характерной особенностью материалов, полученных методом СВС-экструзии, является наличие твердосплавных зерен с кольцевой структурой, которая соответствует карбиду титана и нестехиометрическому карбиду титана с внедренными в кристаллическую решетку атомами вольфрама.

## Библиографический список

1. **Stolin, A. M.** SHS Extrusion: An Overview / A. M. Stolin, P. M. Bazhin // International Journal of Self Propagating High-Temperature Synthesis. — 2014. — Vol. 23, № 2. — P. 65–73.
2. **Столин, А. М.** Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / А. М. Столин, П. М. Бажин // Теоретические основы химической технологии. — 2014. — Т. 48, № 6. — С. 1–13.
3. **Stolin, A. M.** Manufacture of multipurpose composite and ceramic materials in the combustion regime and high-temperature deformation (SHS Extrusion) / A. M. Stolin, P. M. Bazhin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2014. — Vol. 48, № 6. — P. 751–763.
3. **Подлесов, В. В.** СВС-экструзия электродных материалов и их применение для ЭИЛ стальных поверхностей / В. В. Подлесов, А. М. Столин, А. Г. Мерджанов // Инж.-физ. журнал. — 1992. — Т. 63, № 5. — С. 636.
4. **Левашов, Е. А.** Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. — М.: БИНОМ, 1999. — 176 с.
5. **Столин, А. М.** Общие принципы математического моделирования СВС-технологий / А. М. Столин, Л. С.

Стельмах // Вестник ТГТУ. — 2014. — Т. 20, № 4. — С. 684–692.

6. **Стельмах, Л. С.** Математическое моделирование СВС-экструзии. Ч. 1. Тепловые модели / Л. С. Стельмах, А. М. Столин, А. Г. Мерджанов // Инж.-физ. журнал. — 1993. — Т. 64, № 3. — С. 83–89.

7. **Бажин, П. М.** Композиционные защитные покрытия на основе TiC–W<sub>2</sub>C–Co, полученные электродуговой наплавкой СВС-электродами на деталях сельскохозяйственной техники / П. М. Бажин, А. М. Столин, Н. В. Титов // Композиты и наноструктуры. — 2016. — Т. 8, № 1. — С. 58–64.

8. **Бажин, П. М.** Структура, свойства и применение защитных металлокерамических покрытий, полученных электроискровым легированием и электродуговой наплавкой / П. М. Бажин, А. М. Столин, А. П. Чижиков [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 8. — С. 31–36.

**Bazhin, P. M.** Structure, properties, and use of protective cermet coatings prepared by electric-spark alloying and electric-arc hardfacing / P. M. Bazhin, A. M. Stolin, A. P. Chizhikov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 401–406. ■

Получено 07.12.16

© П. М. Бажин, А. С. Савельев, А. М. Столин, А. В. Аборкин, 2017 г.