

Получение карбида ванадия методом СВС с восстановительной стадией

*Б.Ш. Браверман**, *А.Н. Аврамчик*

Томский Научный центр СО РАН, Томск, Россия

**bbraverman@yandex.ru*

Аннотация. Проведено исследование системы $V_2O_5 + Ca + C$ методами компьютерной симуляции и экспериментальной проверки реперных точек. Получены зависимости адиабатической температуры горения и равновесного состава продуктов от давления в системе и состава исходных смесей. Определены условия, при которых температура кальциетермического процесса не превышает температуру плавления оксида кальция. В экспериментах получен практически однофазный карбид ванадия $VC_{0.8}$.

Ключевые слова: оксид ванадия, восстановление, кальциетермия, адиабатическая температура, равновесный состав, карбид ванадия.

1. Введение

Спеченные твердые сплавы WC-Co являются коммерчески одним из старейших и наиболее успешных продуктов порошковой металлургии. Свойства этих материалов определяются свойствами компонентов, в частности размером зерна карбидной фазы [1, 2]. Мелкие порошки VC представляют интерес в качестве добавок к спеченным композициям WC-Co в качестве ингибитора роста зерен WC [3, 4]. Карбидные порошки в [4] были синтезированы методом, включающим карботермическое восстановление смеси оксидов при 1050 °С и последующий процесс цементации при 1300 °С в атмосфере водорода. Реакционную смесь нагревали в печи, что связано с большими затратами электроэнергии. Цель настоящей работы – исследование процесса синтеза порошка карбида ванадия в режиме горения с использованием V_2O_5 в качестве окислителя и металлического кальция в качестве восстановителя, что снижает энергозатраты и время синтеза по сравнению с печным методом.

2. Материалы и методы

2.1. Экспериментальные методики

Порошки карбида ванадия синтезированы методом СВС со стадией восстановления кальцием. Процесс происходил по примерной схеме $V_2O_5 + 5Ca + 2C \rightarrow 2VC + 5CaO$ в режиме горения, не требующем нагрева печи. В качестве исходных реагентов использовали следующие ингредиенты: гранулы кальция диаметром 0.5–2 мм производства Чепецкого механического завода, газ аргон высокой чистоты, пентаоксид диванадия (ч.д.а.) и ламповая сажа. Исходные смеси готовили перемешиванием компонентов в фарфоровой ступке в течение 5 минут. Исходную смесь засыпали в бумажный стаканчик диаметром 23 мм, который помещали в герметичный реактор. Реактор заполняли аргоном до давления 0.1–1.1 МПа. Горение инициировали коротким импульсом электрической спирали. Охлажденный продукт отмывали от CaO слабым раствором соляной кислоты и промывали дистиллированной водой. Фазовый состав продуктов изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (АО «ИЦ «Буревестник», Россия) (CoKa) с АЦП-преобразователем, позволяющим переводить аналоговый сигнал в цифровую форму и записывать полученные данные на компьютер.

2.2. Методика расчетов

Расчеты адиабатической температуры горения (T_{ad}) кальциетермических смесей и равновесного состава продуктов при T_{ad} проведены с использованием программного комплекса TERRA [5]. Эта многоцелевая программная система позволяет рассчитывать

характеристики равновесного состояния произвольных химически реагирующих гетерогенных композиций при высоких температурах. В расчетах варьировали состав исходных смесей и давление в системе. Цель расчетов T_{ad} и равновесного состава продуктов горения смесей $V_2O_5 + Z \cdot 5Ca + X \cdot 2C$ при различных давлениях – выявить влияние содержания углерода (X) и кальция (Z) на состав продуктов взаимодействия при адиабатической температуре. Углерод в присутствии V_2O_5 является не только карбидообразователем, но и восстановителем. Поэтому кальций в расчетные смеси вводили, как с избытком, так и с недостатком ($Z = 0.8$ и 1.2). Параметр X изменяли в пределах от 1 до 3.1 с шагом 0.1. Расчеты проведены при давлениях 0.1, 0.4, 1.1 и 3.1 МПа. Состав продуктов выражен химическими формулами веществ. Если вещество находится в паровой фазе, то дополнительных обозначений у его формулы нет. Если вещество конденсированное и является индивидуальной фазой, то в конце формулы добавляли обозначение (с).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Расчет адиабатической температуры горения и равновесного состава продуктов

Результаты расчетов представлены на рисунках ниже. Изменение T_{ad} в зависимости от параметров X и Z при различных давлениях иллюстрирует Рис. 1.

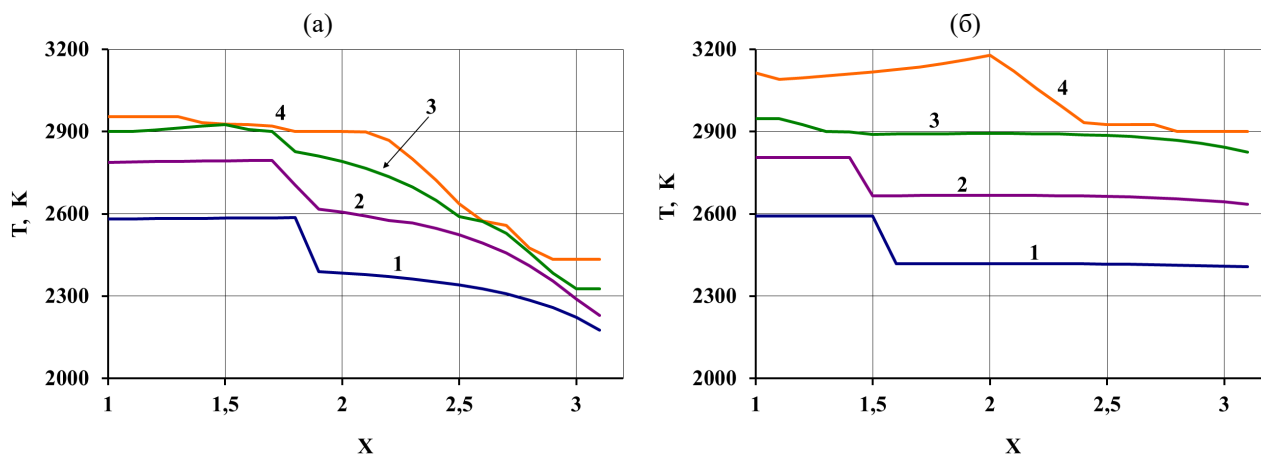


Рис. 1. Зависимость T_{ad} от содержания углерода в исходной смеси при $Z = 0.8$ (а) и 1.2 (б) для давлений: 1 – 0.1, 2 – 0.4, 3 – 1.1, 4 – 3.1 МПа.

Изменения состава продуктов для $Z = 0.8$ при различных давлениях в зависимости от содержания углерода в исходных смесях показаны на Рис. 2, а при $Z = 1.2$ – на Рис. 3. Сравнение рисунков показывает, что предпочтительным для дальнейших экспериментальных исследований является вариант с избытком кальция 20% ($Z = 1.2$). Ход температурных кривых в этом случае менее чувствителен к изменению содержания углерода в исходных смесях, температура горения зависит в основном от давления в системе, а образование нежелательных побочных продуктов, таких как свободный углерод (кривая 7 на Рис. 2) или монооксид ванадия (кривая 8 на Рис. 2), менее вероятно. Температурные плато 2900 К появляется только при давлениях 1.1 МПа и выше (Рис. 1), что соответствует температуре плавления $CaO(c)$. Поскольку на $CaO(c)$ приходится основной объём синтезированных веществ, то его плавление может привести к растеканию всей массы продуктов, что нежелательно и нетехнологично. Давление следует ограничить 1 МПа. При $Z = 1.2$ и небольшом давлении (до 0.4 МПа) возможно образование некарбидизированного ванадия (Рис. 3, кривая 3), что надо учитывать при выборе состава исходных смесей.

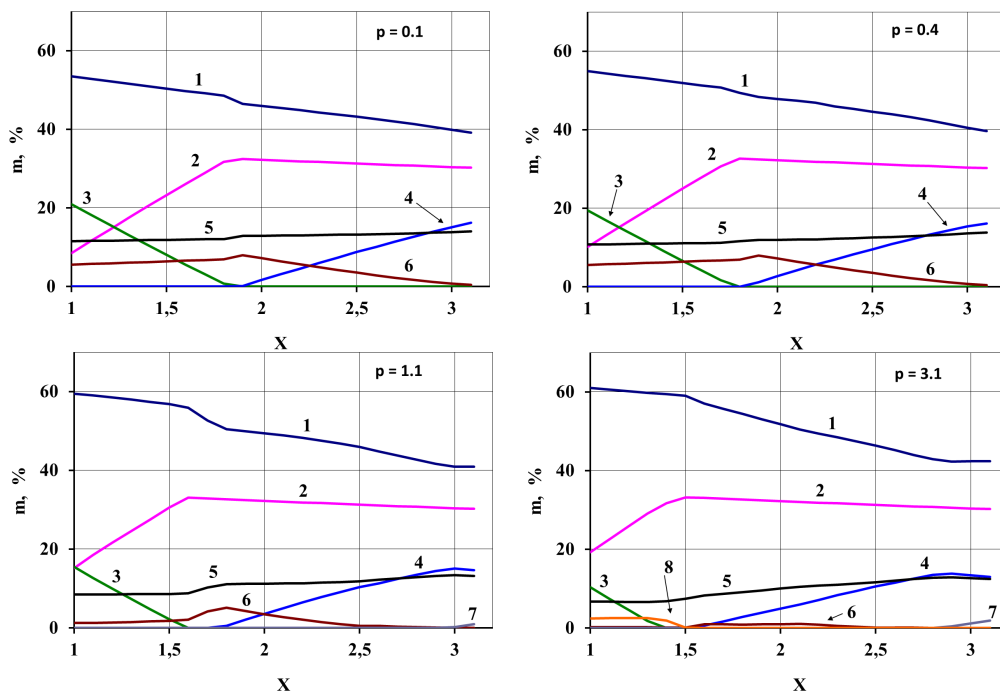


Рис. 2. Равновесный состав веществ в продуктах при T_{ad} в зависимости от содержания углерода в исходной смеси при $Z = 0.8$ для давлений 0.1, 0.4, 1.1 и 3.1 МПа. Цифрами обозначены: 1 – CaO(c), 2 – VC(c), 3 – V(c), 4 – CaC₂(c), 5 – CO, 6 – Ca, 7 – C(c), 8 – VO(c).

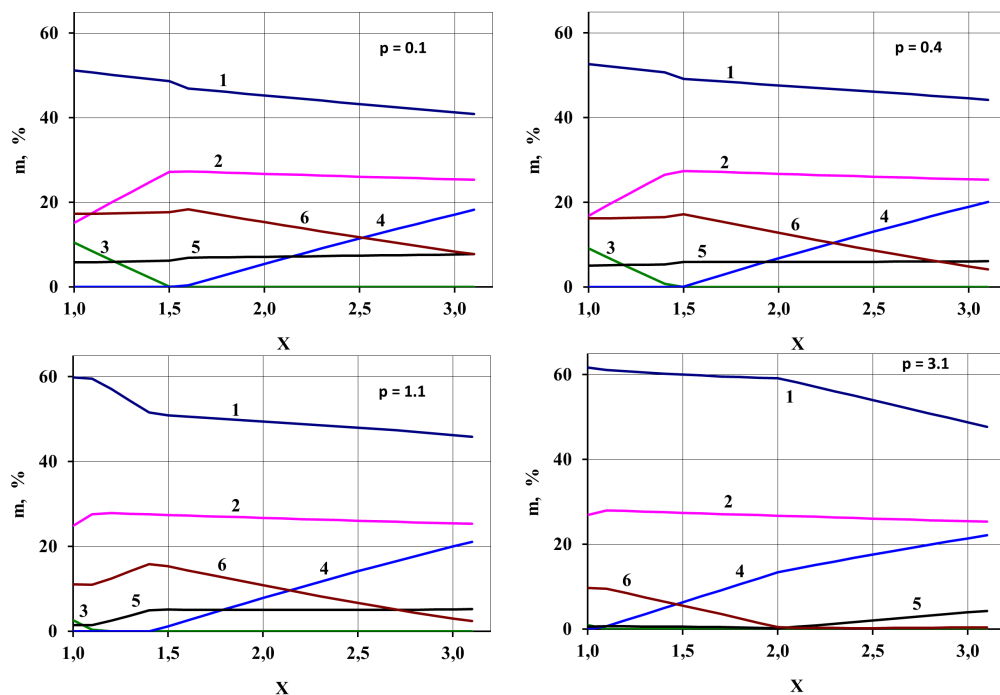


Рис. 3. Равновесный состав веществ в продуктах при T_{ad} в зависимости от содержания углерода в исходной смеси при $Z = 1.2$ для давлений 0.1, 0.4, 1.1 и 3.1 МПа. Цифрами обозначены: 1 – CaO(c), 2 – VC(c), 3 – V(c), 4 – CaC₂(c), 5 – CO, 6 – Ca.

3.2. Синтез порошка карбида ванадия

Для экспериментальной проверки были выбраны несколько реперных точек с различным составом исходных смесей. Давление в опытах варьировали от 0.1 до 1.1 МПа. Лучший результат был получен при использовании смеси состава V₂O₅ – 8.2, Ca – 23.34, C –

8.45 г и давлении 0.1 МПа. Рентгенограмма этого продукта после кислотной отмывки показана на рисунке 4. Анализ на содержание кислорода, азота, водорода в карбиде ванадия показал следующее: О – 0.640%, N – 0.0008%, H – 0.277%.

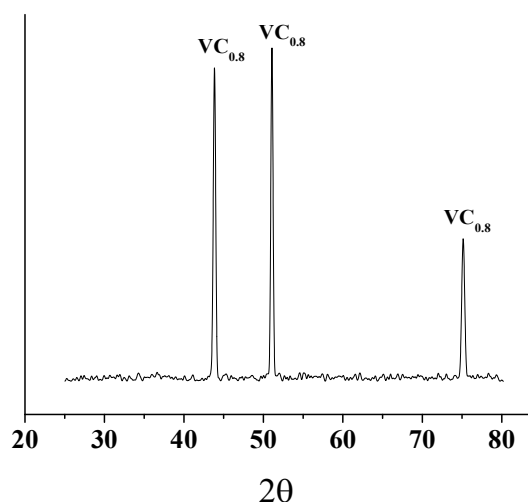


Рис. 4. Рентгенограмма конечного продукта реакции после кислотной обработки.

Полученные результаты свидетельствуют, что методом СВС со стадией восстановления кальцием можно получить практически однофазный порошок карбида ванадия.

4. Заключение

Исследование системы $V_2O_5 + Ca + C$ показало, что

- изменением давления газовой среды, вариациями содержания углерода и кальция в исходной смеси можно изменять температуру горения составов в пределах 2000–3200 К.
- методом СВС со стадией восстановления кальцием можно получать практически однофазный порошок карбида ванадия, применяемый как ингибитор роста зерен WC в производстве спеченных твердых сплавов.

5. Список литературы

- [1] S. Farag, I. Konyashin, and B. Ries, The influence of grain growth inhibitors on the microstructure and properties of submicron, ultrafine and nano-structured hardmetals – A review, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, vol. **77**, 12, 2018; doi: 10.1016/j.ijrmhm.2018.07.003
- [2] C.R. Weinberger, G.B. Thompson, Review of phase stability in the group IVB and VB transition-metal carbides, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **101**, 4401, 2018; doi: 10.1111/jace.15768
- [3] B Wang, Z Wang, Z Yin, J Yuan, J Jia, Preparation and properties of the VC/Cr₃C₂/TaC doped ultrafine WC-Co tool material by spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, vol. **816**, 152598, 2020; doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152598
- [4] X.H. Yang, K.F. Wang, G.H. Zhang, and K.C. Chou, WC-VC/Cr₃C₂ composite powders prepared by a carbothermic reduction-carburization process, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, vol. **109**, 105982, 2022; doi: 10.1016/j.ijrmhm.2022.105982
- [5] Б.Г. Трусов, Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах, *Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение*, т. **1**, № 1, 240, 2012.