МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи

Ланцев Евгений Андреевич

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ КЕРАМИК И ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук Нохрин Алексей Владимирович

Нижний Новгород – 2023

оглавление

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР16
1.1. Введение
1.2. Фазы и равновесия в системе W-C и WC-Co
1.3. Спекание керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама.
Особенности микроструктуры и свойств керамик и твердых сплавов на основе
карбида вольфрама35
1.3.1 Влияние размера частиц
1.3.2 Влияние добавок графита49
1.3.3 Влияние добавок кобальта54
1.3.4 Влияние добавок оксида алюминия60
1.3.5 Влияние добавок оксида циркония62
1.3.6 Влияние добавок карбида кремния и карбида циркония63
1.4. Обоснование и выбор направления исследований
1.4.1 Плазмохимический синтез нанопорошков карбида вольфрама66
1.4.2 Электроимпульсное плазменное спекание порошковых материалов72
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СПЕКАНИЯ
КЕРАМИК НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА
3.1 Постановка задачи
3.2 Описание результатов
3.2.1 Исследование влияния размера частиц
3.2.2 Спекание нанопорошков с повышенным содержанием кислорода98

3.2.3 Спекание нанопорошков с добавлением графита	
3.3 Анализ результатов	117
3.3.1 Исследование влияния размера частиц. Анализ механизмов спе	<i>екания</i> 117
3.3.2 Анализ влияния кислорода и углерода	
3.4 Выводы по Главе 3	134
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЫСОКОСКОРО	ОСТНОГО
СПЕКАНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СВЕРХНИЗКОКОБАЛЬТОВЬ	ЫΧ
ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА	
4.1 Постановка задачи	
4.2 Описание результатов	139
4.2.1 Спекание нанопорошков с различным содержанием кобальта	
4.2.2 Спекание нанопорошков WC-Co с различным содержанием гр	афита 150
4.3 Анализ результатов	164
4.3.1 Влияние кобальта	164
4.3.2 Влияние углерода	
4.4 Выводы по Главе 4	
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДИСПЕН	РСНО-
УПРОЧНЕННЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРА	MA 184
5.1 Постановка задачи	
5.2 Описание результатов	
5.2.1 Спекание нанопорошков WC-Al ₂ O ₃	
5.2.2 Спекание нанопорошков WC-ZrO22	
5.2.3 Спекание нанопорошков WC-SiC	
5.3 Анализ результатов	
5.3.1 Влияние оксида алюминия Al ₂ O ₃	

5.3.2 Влияние оксида циркония ZrO2	
5.3.3 Влияние карбида кремния SiC	
5.4 Выводы по Главе 5	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	
Приложение А. Исследование особенностей высокотемпературной	
деформации мелкозернистых керамик из карбида вольфрама	

введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Разработка новых конструкционных керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама с повышенными механическими свойствами является одной из актуальных задач, решение которой имеет большое научное и практическое значение. Промышленные твердые сплавы на основе карбида вольфрама активно применяются при изготовлении металлорежущего инструмента, пар трения, износостойких деталей машин и приборов, штамповой оснастки и т.д.

Чистый карбид вольфрама обладает низкой трещиностойкостью и прочностью на изгиб, поэтому к порошкам WC добавляют пластичные легкоплавкие металлы (кобальт, никель, железо и т.д.) и применяют технологию жидкофазного спекания [1, 2]. Это позволяет снизить температуру спекания, повысить прочность на изгиб и трещиностойкость керамик, но сопровождается ростом зерен, снижением твердости и коррозионной стойкости материала, а также ограничивает допустимую температуру его эксплуатации. Вследствие этого, большой интерес y исследователей вызывает задача разработки научных основ новых технологий получения порошков карбида вольфрама и новых способов их компактирования. В РФ в данном направлении наиболее активно работают ИМЕТ РАН, НИТУ «МИСИС», ИХТТ УрО РАН, УрФУ, БелГУ, ИПФ РАН, ДФУ, ЮЗГУ и др.

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме высокоскоростного спекания нано- и субмикронных порошков карбида вольфрама, позволяющих обеспечить высокую твердость керамик и существенно ограничить рост зерен при нагреве. Перспективным методом консолидации нанопорошков карбида вольфрама является технология электроимпульсного («искрового») плазменного спекания (ЭИПС), представляющая собой метод высокоскоростного горячего прессования [3]. Благодаря высокой скорости нагрева, которая реализована за счет пропускания миллисекундных импульсов тока, возможности изменять в процессе нагрева практически все ключевые технологические параметры, а также контролировать усадку и скорость усадки порошков, технология ЭИПС позволяет изготавливать

керамики с ультрамелкозернистой (УМЗ) микроструктурой, высокой, близкой к теоретической, плотностью и повышенными механическими свойствами. В РФ в данном направлении наиболее известны работы коллективов ИГИЛ СО РАН, НГТУ и ИХТТМ СО РАН, НИТУ «МИСИС», ННГУ, ДФУ и ИХ ДВО РАН, ТПУ и ТГУ, МГТУ «Станкин», БелГУ, НИЯУ «МИФИ», ВИАМ, Гиредмет и др.

Несмотря на весьма большие перспективы новых технологий получения керамик на основе карбида вольфрама, приемлемый для практического применения уровень трещиностойкости в них еще не достигнут. Трещиностойкость чистого МПа \cdot м^{1/2} более 4-5 [4]) вольфрама оказывается карбида (не меньше трещиностойкости промышленных твердых сплавов (10-14 МПа·м^{1/2}) [5]. Аналогичная проблема касается УМЗ твердых сплавов на основе карбида вольфрама, прочность на изгиб и трещиностойкость которых часто оказывается недостаточной для их практического применения. Основной причиной этого является отсутствие информации о механизмах твердофазного спекания УМЗ керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама, что не позволяет эффективно управлять свойствами получаемых материалов.

Целью работы является изучение механизмов высокоскоростного твердофазного спекания мелкозернистых керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

Научные задачи работы состояли в следующем:

- Исследование особенностей высокоскоростного спекания чистого карбида вольфрама. Анализ влияния кислорода и размера исходных частиц WC на плотность, параметры микроструктуры и фазовый состав УМЗ керамик.
- 2. Исследование особенностей высокоскоростного твердофазного спекания УМЗ сверхнизкокобальтовых (не более 1 вес.%Со) твердых сплавов WC-Co.
- 3. Исследование механизмов высокоскоростного электроимпульсного спекания новых УМЗ дисперсно-упрочненных керамик на основе карбида вольфрама.

 Исследование влияния добавок графита на механизм высокоскоростного электроимпульсного спекания и физико-механические свойства керамик и твердых сплавов на основе WC.

Научная новизна работы:

- Показано, что высокоскоростное спекание порошков WC можно представить в виде последовательной смены следующих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных температурах (стадия I) → спекание частиц за счет зернограничной диффузии (стадия II) → спекание за счет диффузии в кристаллической решетке (стадия III-1) → спекание в условиях интенсивного роста зерен с аномально низкой энергией активации диффузии (стадия III-2).
- 2. Впервые изучены механизмы твердофазного спекания сверхнизкокобальтовых УМЗ твердых сплавов WC-Co. Установлено, что при ЭИПС твердых сплавов последовательно происходит перегруппировка наночастиц при пониженных температурах (стадия I) → спекание наночастиц WC-Co за счет ползучести кобальта по Коблу (стадия II) → спекание за счет диффузионной ползучести кобальта (стадия III-1) → спекание наночастиц карбида вольфрама по межзеренным границам WC/WC в условиях интенсивного роста зерен (стадия III-2).
- 3. Впервые изучены механизмы высокоскоростного спекания дисперсноупрочненных керамик на основе карбида вольфрама с добавками Al₂O₃, ZrO₂ и SiC. Показано, что интенсивность спекания керамик контролируются зернограничной диффузией углерода в WC. Введение графита в состав нанопорошков WC-Al₂O₃ и WC-SiC приводит к снижению интенсивности образования фазы W₂C, тем самым ускоряя процесс диффузионного растворения пор на третьей стадии спекания за счет уменьшения энергии активации ЭИПС.
- 4. Впервые показано, что основным механизмом высокотемпературной деформации УМЗ керамик на основе карбида вольфрама является процесс

степенной ползучести. Показано, что энергия активации ползучести близка к энергии активации диффузии углерода в решетке WC.

Теоретическая и практическая значимость работы

УМЗ керамики и сверхнизкокобальтовые твердые сплавы на основе карбида вольфрама могут быть использованы для изготовления металлорежущих инструментов (МРИ) для точения, фрезерования и сверления металлов и сплавов. Разработанные керамики и твердые сплавы обладают высокими механическими свойствами:

а) керамики из чистого карбида вольфрама имеют высокую относительную плотность (~99% от теоретической величины), УМЗ микроструктуру со средним размером зерна d ~ 0.1 мкм, высокие значения твердости (Hv = 29 ГПа) и трещиностойкости (K_{IC} = 5.3 МПа·м^{1/2}).

b) сверхнизкокобальтовые твердые сплавы состава WC-(0.3, 0.6, 1)вес.%Со имеют высокую плотность (96.4-98.4%), УМЗ микроструктуру (d = 0.2 мкм) и высокие механические свойства: твердость сплава WC-0.3%Со составляет ~20.5 ГПа, а трещиностойкость $K_{IC} = 7.1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

с) керамики WC-Al₂O₃ обладают высокой относительной плотностью (95.4-98.1%), однородной УМЗ микроструктурой с размером зерна 0.1-0.2 мкм и повышенными механическими свойствами (Hv ~ 26 ГПа, K_{IC} ~ 5 МПа·м^{1/2}). Керамики WC-ZrO₂ имеют малый размер зерна (~0.1-0.15 мкм), высокую относительную плотность (98.98-99.99%) и повышенные механические свойства (Hv ~ 28 ГПа, K_{IC} ~ 4.8 МПа·м^{1/2}). Керамики WC-SiC имеют плотность ~96-97%, твердость Hv ~ 19.2 ГПа и трещиностойкость K_{IC} ~ 6 МПа·м^{1/2}.

Для применения результатов в учебном процессе опубликовано учебнометодическое пособие «Электроимпульсное плазменное спекание. Практикум» (авторы Ланцев Е.А., Попов А.А., Болдин М.С., Н. Новгород, ННГУ, 42 с.).

Методология и методы исследований

Методологической основой диссертационного исследования являются подходы и модели физического материаловедения, хорошо разработанные подходы физические и физико-химические основы процессов спекания порошковых материалов, а также традиционные и современные физические модели процессов эволюции микроструктуры керамических материалов при повышенных температурах.

Для изготовления керамик и твердых сплавов использовалась технология электроимпульсного плазменного спекания, реализованная при помощи установки Dr Sinter model SPS-625. Нанопорошки WC получались с использованием технологии плазмохимического синтеза с последующим восстановительным отжигом в водороде. Добавление кобальта производилось методом осаждения из спиртового раствора солей с последующим отжигом.

Для исследования микроструктуры и физико-механических свойств керамик и твердых сплавов использовались следующие методы: растровая и просвечивающая электронная микроскопии, рентгенофазовый анализ, измерение твердости по Виккерсу, измерение трещиностойкости при индентировании по методу Палмквиста, измерение плотности гидростатическим методом.

Соответствие диссертации паспорту специальности ВАК

Содержание диссертации соответствует п. 1 и п. 2 раздела «Направления исследований» паспорта специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния, а также, частично, п. 6 раздела «Направления исследований» паспорта специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждается возможностью их воспроизведения, сопоставимостью с экспериментальными данными, полученными другими авторами, а также публикациями в ведущих научных журналах.

Личный вклад соискателя

Большинство экспериментальных исследований (включая планирование экспериментов, подготовку порошковых смесей, спекание) проводилось соискателем самостоятельно. Анализ результатов выполнен соискателем совместно с научным руководителем.

Плазмохимический синтез нанопорошков карбида вольфрама проводился в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН (Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В.). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведены Табачковой Н.Ю., в НИТУ «МИСИС»; исследования методом растровой электронной микроскопии проведены совместно с Мурашовым А.А. (ННГУ). Измерения твердости и трещиностойкости проведены совместно с Щербаком Г.В. (ННГУ). Рентгеновские исследования проведены совместно со Сметаниной К.Е. (ННГУ).

Положения, выносимые на защиту

1. Процесс ЭИПС нанопорошков карбида вольфрама можно представить в виде последовательной смены следующих стадий: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) \rightarrow спекание частиц за счет зернограничной диффузии (Стадия II) \rightarrow спекание за счет диффузии в кристаллической решетке (Стадия III-1) \rightarrow спекание в условиях интенсивного роста зерен (Стадия III-2). Процесс распада частиц карбида вольфрама на α -W и W₂C может быть минимизирован за счет высокой скорости нагрева и малой концентрации кислорода в порошках. Исходный размер порошков и их фазовый состав оказывают наиболее существенное влияние на длительность и температурно-временной интервал стадий спекания, а также на величину плотности (усадки), при которой происходит смена механизмов диффузии, определяющих интенсивность усадки на каждой из стадий ЭИПС.

2. Низкие значения эффективной энергии активации ЭИПС нанопорошков WC с повышенным содержанием кислорода (до 4.8 вес.%) обусловлены, в первую очередь, наличием нанотолщинных слоев оксидов WO_x на

поверхности наночастиц WC. Интенсивность спекания нанопорошков с повышенным содержанием оксидов WO_x и частиц вольфрама α -W на стадии интенсивного уплотнения контролируется скоростью процессов припекания частиц вольфрама с их одновременной трансформацией в частицы W₂C, а потом, на стадии высокотемпературного спекания, процессом пластического течения частиц W₂C в присутствии частиц вольфрама.

3. Процесс твердофазного спекания УМЗ сверхнизкокобальтовых твердых сплавов можно представить в виде последовательной смены следующих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) → спекание частиц WC-Co за счет диффузионной ползучести кобальта по Коблу (Стадия II) → спекание за счет диффузионной ползучести, скорость которой лимитируется скоростью объемной диффузии в кобальте (Стадия III-1) → спекание частиц карбида вольфрама по межзеренным границам WC/WC в условиях интенсивного роста зерен (Стадия III-2).

4. Добавление упрочняющих частиц (Al₂O₃, ZrO₂, SiC) не оказывает заметного влияния на стадийность процесса ЭИПС керамик на основе карбида вольфрама. Кинетика ЭИПС керамик на основе карбида вольфрама с добавками частиц Al₂O₃ и ZrO₂ контролируется зернограничной диффузией углерода в WC. Кинетика уплотнения порошков WC – SiC при ЭИПС на Стадии II (средние температуры) и на Стадии III (высокие температуры) контролируется зернограничной и объемной диффузией углерода в WC, соответственно.

5. Малые добавки графита (≤0.3 вес.%) в состав нанопорошков чистого WC и нанопорошковых композиций с добавками частиц (Al₂O₃, ZrO₂, SiC) приводят к снижению характерных температур спекания, уменьшению энергии активации ЭИПС, снижению интенсивности образования нежелательной фазы W₂C и повышению механических свойств керамик на основе карбида вольфрама. Добавление 0.5вес.% графита приводит к проявлению аномального роста зерен и снижению механических свойств керамик.

6. Добавка графита не оказывает влияния на стадийность ЭИПС нанопорошков WC-Co. Особенности эволюции микроструктуры

сверхнизкокобальтовых твердых сплавов с добавкой графита обусловлены одновременным влиянием (i) повышенной концентрации кислорода, адсорбирующегося на поверхности плазмохимических наночастиц WC-Co, (ii) влиянием графита, приводящего к снижению энергии активации спекания за счет уменьшения интенсивности образования частиц η-фазы, и к формированию однородной УМЗ микроструктуры.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на VII и VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 2018, 2020), VIII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». (г. Москва, 2019), Пятом междисциплинарном научном форуме «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 2019). III Международной конференции молодых ученых по современным проблемам материалов и конструкций (г. Улан-Удэ, 2019), Школе-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы 2020» (г. Уфа, 2020), LXIII и LXIV Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (г. Тольятти, 2021; Екатеринбург, 2022), Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (г. Минск, 2021), Международной конференции «Материаловедение будущего» (г. Нижний Новгород, 2022).

При подготовке диссертации соискатель принимал участие в выполнении грантов РФФИ 20-33-90214_Аспиранты «Дисперсно-упрочненные ультрамелкозернистые керамики на основе карбида вольфрама: разработка и исследование», РНФ №18-73-10177 «Плазмохимические нанопорошки карбида вольфрама и композиции на их основе для перспективных высокопрочных наноструктурированных керамик и сверхнизкокобальтовых твердых сплавов», РНФ №22-73-10175 «Эффект сверхглубокой диффузии углерода и его применение для получения высокопрочных мелкозернистых твердых сплавов на основе WC с функционально-градиентной микроструктурой», а также хоздоговоров ННГУ с АО

«ГосНИИМаш им. В.В. Бахирева» (ФТ-2007-05, ФТ-2104-05, ФТ-2102-05) по тематике диссертационной работы. Выполнение НИР по теме диссертации было поддержано Стипендиями Президента России для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям развития российской экономики на 2019-2021 годы (СП-1648.2019.1) и на 2022-20224 годы (СП-2280.2022.1).

По теме диссертации опубликовано 27 научных работ, включая 16 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

По теме диссертации опубликовано 11 статей в журналах Web of Science, Scopus и ВАК:

1. <u>Ланцев Е.А.</u>, Малехонова Н.В., Цветков Ю.В., Благовещенский Ю.В., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Болдин М.С., Андреев П.В., Сметанина К.Е., Исаева Н.В. Исследование особенностей высокоскоростного спекания плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода // Физика и химия обработки материалов, 2020, №6, с.23-39.

2. <u>Ланцев Е.А.</u>, Малехонова Н.В., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Цветков Ю.В., Благовещенский Ю.В., Болдин М.С., Андреев П.В., Сметанина К.Е., Исаева Н.В. Исследование особенностей высокоскоростного спекания мелкозернистых сверхнизкокобальтовых твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Часть I. Керамики на основе карбида вольфрама // Физика и химия обработки материалов, 2021, №6, с.35-53.

3. <u>Ланцев Е.А.</u>, Малехонова Н.В., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Цветков Ю.В., Благовещенский Ю.В., Болдин М.С., Андреев П.В., Сметанина К.Е., Исаева Н.В. Исследование особенностей высокоскоростного спекания мелкозернистых сверхнизкокобальтовых твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Часть II. Твердые сплавы WC-(0,3-1) масс.%Со // Физика и химия обработки материалов, 2022, №1, с.24-44.

4. <u>Ланцев Е.А.</u>, Малехонова Н.В., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Цветков Ю.В., Благовещенский Ю.В., Болдин М.С., Андреев П.В., Сметанина К.Е., Исаева Н.В. Исследование особенностей высокоскоростного спекания мелкозернистых

сверхнизкокобальтовых твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Часть III. Влияние графита на кинетику спекания порошков WC-Co // Физика и химия обработки материалов, 2022, №2, с.35-54.

5. <u>Ланцев Е.А.</u>, Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Болдин М.С., Цветков Ю.В., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Андреев П.В., Сметанина К.Е. Исследование кинетики электроимпульсного плазменного спекания ультрамелкозернистых твердых сплавов WC-10%Co // Физика и химия обработки материалов, 2019, №6, с.36-51.

6. <u>Ланцев Е.А.</u>, Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Благовещенский Ю.В., Андреев П.В., Мурашов А.А., Сметанина К.Е., Исаева Н.В., Терентьев А.В. Исследование особенностей высокотемпературной деформации керамик из чистого карбида вольфрама с различным размером зерна // Перспективные материалы, 2022, №4, с.40-52.

Ланцев Е.А., Нохрин А.В., Болдин М.С., Сметанина К.Е., Мурашов А.А., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Щербак Г.В., Чувильдеев В.Н., Табачкова Н.Ю. Электроимпульсное («искровое») плазменное спекание ультрамелкозернистых керамик WC-Al₂O₃ // Перспективные материалы, 2023, №4, с. 76-88.

8. Ланцев Е.А., Нохрин А.В., Болдин M.C., Сметанина К.Е., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н., Терентьев A.B., Табачкова Н.Ю. Электроимпульсное плазменное спекание ультрамелкозернистых керамик WC-ZrO₂ // Неорганические материалы, 2023, т.53, №5, c.1-8.

9. <u>Lantcev E.</u>, Nokhrin A., Malekhonova N., Boldin M., Chuvil'deev V., Blagoveshchenskiy Y., Isaeva N., Andreev P., Smetanina K., Murashov A. A study of the impact of graphite on the kinetics of SPS in nano- and submicron WC-10%Co powder compositions // Ceramics, 2021, v.4, iss.2, p.331-363.

10. <u>Lantsev E.A.</u>, Malekhonova N.V., Nokhrin A.V., Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Blagoveshchenskiy Yu.V., Andreev P.V., Smetanina K.E., Isaeva N.V., Murashov

A.A. Spark plasma sintering of fine-grained WC hard alloys with ultra-low cobalt content // Journal of Alloys and Compounds, 2021, v.857, 157535.

11. <u>Lantsev E.A.</u>, Malekhonova N.V., Nokhrin A.V., Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Blagoveshchenskiy Yu.V., Andreev P.V., Smetanina K.E., Isaeva N.V., Shotin S.V. Influence of oxygen on densification kinetics of WC nanopowders during SPS // Ceramics International, 2021, v.47, iss.3, p.4294-4309.

Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложения. Общий объём диссертации составляет 247 страниц, включая 89 рисунков и 12 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 247 наименований.

Благодарности

Автор благодарит коллектив Отдела №5 НИФТИ ННГУ и кафедры физического материаловедения ННГУ за поддержку и помощь в проведении исследований, а также коллектив ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН за работы по плазмохимическому синтезу нанопорошков карбида вольфрама.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Введение

Карбид вольфрама (WC) в настоящее время широко применяется в машиностроении, горной промышленности и станкостроении. Благодаря высокой износостойкости, химической стабильности (коррозионной стойкости), температуре плавления и твердости керамика и твердые сплавы на основе карбида вольфрама используются в качестве износостойких материалов [1-5].

Чистый карбид вольфрама обладает низкой трещиностойкостью И прочностью на изгиб, поэтому для снижения температуры спекания и повышения физико-механических свойств в состав керамики вводят вязкие легкоплавкие металлы (кобальт, никель, железо и др.). Обычно для получения твердых сплавов используется жидкофазное спекание, которое позволяет сформировать однородную мелкозернистую микроструктуру с повышенной вязкостью разрушения (трещиностойкостью) и прочностью на изгиб. Конкурентноспособные значения твердости износостойкости керамик карбида вольфрама И на основе обеспечиваются за счет характеристик и повышенного содержания основной фазы WC, а за высокую прочность и вязкость разрушения твердых сплавов отвечает фаза. В легкоплавкая металлическая промышленности наиболее часто добавкой (Co)применяемой легкоплавкой является кобальт благодаря суперпозиции таких основных свойств как хорошая смачиваемость частиц WC при жидкофазном спекании, прочная межфазная связь между частицами WC и Co, а также высокая пластичность, прочность и износостойкость [6, 7]. Менее распространены, но также достаточно часто применяются добавки из Fe и Ni [6].

Стоит отметить, что введение в состав твердого сплава легкоплавких металлических добавок неизбежно приводит к снижению значений твердости и износостойкости, а также к повышенному риску окисления и коррозии твердых сплавов. Более того, из-за разницы в коэффициентах термического расширения между карбидом вольфрама и кобальтом в процессе высокоскоростного спекания изделий сложной формы из твердых сплавов WC-Co могут формироваться

термические напряжения [8-10]. Другим примером негативного влияния кобальта свойства твердых сплавов является повышение сложности на обработки материалов с большой пластичностью, например стали с пониженным содержанием углерода - при использовании стандартного твердого сплава WC-Co в качестве режущего инструмента, стружка имеет тенденцию налипать на поверхность режущего инструмента из-за наличия в составе твердого сплава металла с пониженной температурой размягчения (кобальта), что приводит к серьезному адгезионному износу всего изделия. Отметим также, что из-за повышенного спроса (кобальт широко используется в качестве компонента аккумуляторных батарей) и проблем с его добычей (более 60% всех запасов кобальта находятся в Конго) цена на кобальтовый порошок высока. Кроме того, Международным агентством по изучению рака (IARC) было доказано, что легочная токсичность твердого сплава выше, чем у карбида вольфрама и кобальта по отдельности, в результате чего спеченные изделия на основе карбида вольфрама с кобальтом классифицируются, как канцерогенные для человека [11, 12].

По совокупности вышеперечисленных причин, в настоящее время есть существенный интерес в исследованиях возможности разработки твердых сплавов с альтернативной легкоплавкой добавкой и безкобальтовых твердых сплавов (БТС) с добавками нитридов, оксидов, боридов и т.д., которые могут быть использованы для создания композитных материалов с высокими физико-механическими характеристиками. Впервые термин БТС был предложен Канемицу (Kanemitsu) и др. в работе [13] посвященной изучению влияния вида и количества добавок на свойства изделий из карбида вольфрама.

Стоит отметить, что из-за отсутствия легкоплавких добавок керамики на основе карбида вольфрама обладают высокой твердостью, отличной износостойкостью, стойкостью к коррозии/окислению (Рисунок 1.1), что делает их перспективными материалами для использования в чрезвычайно жестких условиях эксплуатации. Тем не менее, несмотря на изначальную привлекательность, до сих пор ни один из безкобальтовый твердый сплав не коммерциализирован и не производится в промышленном масштабе. В настоящее время керамики на основе

карбида вольфрама ограничено используются для таких узко специализированных применений, как изготовление внутренней футеровки пресс-форм, испытывающих большие нагрузки, в качестве форм для изготовления линз из оптического стекла, материалов сопла для абразивной водяной струи, а также в качестве материалов высокотемпературных электрических контактов.



Рисунок 1.1 – Диаграммы Эшби для материалов. Слева: модуль Юнга в зависимости от прочности, справа: константа скорости износа в зависимости от твердости. Красные стрелки указывают на твердые сплавы на основе карбида вольфрама [14]

Изготовление подобных керамик наталкивается на ряд существенных сложностей при выборе оптимальной технологии их спекания, а также при разработке и применении методов их последующего упрочнения. Из-за прочных связей и высокой температуры плавления, химических a также низких коэффициентов самодиффузии, консолидировать чистый карбид вольфрама до высокой плотность стандартным свободным спеканием практически невозможно. Более того, аномальный рост зёрен (АРЗ) карбида вольфрама и образование частиц полукарбида W₂C в процессе спекания являются дополнительными факторами, препятствующими достижению высокой плотности кермик. Вследствие этого, БТС обычно характеризуются невысокими значениями вязкости разрушения (трещиностойкости) и прочности на изгиб [15]. Принимая во внимание все

вышеописанные трудности, создание конкурентоспособного БТС является трудоемкой задачей, требующей одновременно решения двух проблем: повышения плотности изделия и, одновременно, снижения его хрупкости и повышения прочности / трещиностойкости до уровня, позволяющего эффективно применять керамики в заданных температурно-скоростных условиях эксплуатации.

Традиционно для изготовления образцов карбида вольфрама с повышенной технологии горячего прессования плотностью применяют или горячего изостатического прессования. Современные способы консолидации материалов, такие как электроимпульсное («искровое») плазменное спекание (ЭИПС, Spark Plasma Sintering, SPS) [16], реактивное искровое плазменное спекание (РИПС, RSPS) [17], высокочастотное индукционное спекание (ВИС, HFIHS) [18], а также импульсное токовое активное спекание (ИТАС, PCAS) [19], успешно применяются в лабораторных масштабах для получения плотных материалов на основе карбида вольфрама. Активно развиваются методы микроволнового спекания [20, 21] и аддитивные технологии [22], использующиеся для изготовления керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Каждый из этих современных методов имеет свои недостатки и ограничения (см., например, обзоры [23, 24]).

Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС, SPS) является наиболее широко применяемым методом для изготовления образцов БТС [25, 26] (более подробно особенности технологии ЭИПС описаны ниже). Благодаря высоким скоростям нагрева, которые реализуются за счет пропускания миллисекундных импульсов постоянного тока с одновременным приложением одноосного давления / напряжения, технология ЭИПС позволяет консолидировать образцы карбида вольфрама с близкой к теоретической плотности и высокими физикомеханическими свойствами [27, 28].

Для повышения плотности и характеристик керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама в них часто добавляют различные связующие: карбид титана, карбид тантала, карбид кремния и т.д., а также, в некоторых случаях, добавляют частицы оксидов (оксид алюминия, оксид циркония, оксид иттрия), которые могут выступать в качестве спекающих добавок, позволяющих

значительно повысить спекаемость (степень уплотнения) керамик на основе карбида вольфрама [6]. Кроме этого, для снижения хрупкости разрушения с одновременным повышением прочности и трещиностойкости используются карбида различные варианты упрочнения вольфрама, например, трансформационное упрочнение и др. [29, 30]. Несмотря на активное изучение свойств керамик на основе карбида вольфрама, до сих пор нет моделей, описывающих взаимосвязь между режимами обработки / спекания, фазовым составом, параметрами микроструктуры и свойствами материала на основе WC. Это делает крайне затруднительной задачу разработки таких изделий с физико-механическими свойствами повышенными И эксплуатационными характеристиками для различных перспективных применений в машиностроении.

Исходя из вышеперечисленного, целью диссертационной работы является исследование особенностей высокоскоростного спекания (а) УМЗ керамик из чистого карбида вольфрама, (b) сверхнизкокобальтовых (не более 1 вес.%Со) твердых сплавов, а также (с) дисперсно-упрочненных керамик на основе карбида вольфрама. Все исследуемые материалы получаются методом ЭИПС из плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама. По нашему мнению, одновременное применение технологии плазмохимического синтеза [31] и ЭИПС безкобальтовых позволит успешно решить задачу создания и сверхнизкокобальтовых твердых сплавов, которые будут сочетать в себе высокую твердость чистого карбида вольфрама и высокую трещиностойкость классических твердых сплавов WC-Co, получаемых методом жидкофазного спекания.

Разработка УМЗ керамик на основе чистого карбида вольфрама и сверхнизкокобальтовых твердых сплавов WC-Co с одновременно повышенной твердостью, прочностью на изгиб, трещиностойкостью и износостойкостью позволит в перспективе подойти к решению задачи создания высокоэффективного керамического режущего инструмента, предназначенного для работы в широком интервале термосиловых условий резания. В настоящее время некоторыми исследовательскими группами предпринимаются первые попытки создать с использованием метода ЭИПС металлорежущий инструмент (МРИ) [32-34].

Отсутствие моделей высокоскоростного спекания карбида вольфрама, а также моделей, описывающих взаимосвязи между режимами спекания, микроструктурой и свойствами таких керамик, не позволяет исследователям добиться впечатляющих результатов в этом направлении и перейти к созданию промышленной технологии производства высокоэффективного МРИ.

1.2. Фазы и равновесия в системе W-С и WC-Со

Фазы на основе карбида вольфрама, образующиеся в системах W-C и W-C-Со, входят в группу нестехиометрических соединений внедрения, которая включает кубические и гексагональные карбиды, нитриды и низшие оксиды MX_v и M₂X_v переходных металлов 4-6 групп [15]. В нестехиометрических соединениях внедрения MX_v реализуется комбинированный ковалентно – металлически – ионный тип химической связи. Это позволяет таким нестехиометрическим соединениям сочетать в себе основные признаки / характеристики металлов (простая структура; большие тепло- и электропроводность, убывающие с температурой) И ковалентных соединений (большая твердость; малая пластичность) [35].

Эмпирические правила построения кристаллических структур нестехиометрических соединений внедрения предложил Хэгг [36]: нестехиометрические соединения внедрения образуются, если атомные радиусы металла R_m и неметалла R_x удовлетворяют условию 0,41 < R_m/R_x < 0,59. При выполнении этого условия атомы неметалла размещаются в самых больших междоузлиях кристаллической решетки металла, которые несколько меньше, чем внедряющиеся атомы металла. Для карбида вольфрама это соотношение равно 0,553 и удовлетворяет правилу Хэгга [15, 36].

Считается, что диаграмма W-C подробно впервые была изучена Сайксом (1931 г.) и дополнена Нортоном (1951 г.). Первые работы по исследованию системы W-C-Co были опубликованы Хойтом (1930 г.), Виманом и Келли (1931 г.), Корольковым и Лавлером (1934 г.). Более детальные исследования выполнены Такедой (1956 г.) и Бабичем (1936-1940 г.). Современное состояние исследований

по данному вопросу хорошо описано в уже ставшей классической монографии Курлова А.С. и Гусева А.И. [15].

В системе W-C, помимо металлического вольфрама W и углерода (графита) C, существуют ещё две фазы - W₂C и WC, каждая из которых имеет несколько структурных модификаций, устойчивых в определённых температурных и концентрационных интервалах (Рисунок 1.2) [15].



Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма системы вольфрам – углерод W-C [15]

Во всех модификациях низшего карбида W₂C атомы вольфрама W образуют металлическую ГПУ подрешетку, половина октаэдрических междоузлий которой занята атомами углерода (Рисунок 1.3) [15]. В зависимости от того, как распределены атомы углерода, низший карбид W₂C может быть неупорядоченным

при высокой температуре или упорядоченным при низкой температуре, что обуславливает возможность образования нескольких структурных модификаций. Гексагональная фаза β-W₂C является неупорядоченной и в ней атомы углерода неупорядоченно, статистически занимают половину всех октаэдрических междоузлий подрешетки вольфрама. Периоды элементарной ячейки составляют а=0,3002 и с=0,4722 нм [15].



Рисунок 1.3 – Структура фазы β -W₂C: (1) –атомы W, (2) - атомы C [15]

Высший карбид WC с гексагональной структурой обозначается как α -WC и имеет пренебрежимо малую область гомогенности [15], что вызывает большие сложности при спекании керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама (вследствие склонности фазы α -WC распадаться с образованием W₂C при достаточно незначительных колебаниях концентрации углерода относительной равновесной величины и повышении температуры). Атомы W и C в решетке α -WC образуют две самостоятельные гексагональные подрешетки (Рисунок 1.4), при этом атомы углерода располагаются в центрах тригональных призматических междоузлий подрешетки вольфрама [15].

Структуру WC можно представить как простую гексагональную решетку с базисом (0,0,0;1/3,2/3,1/3), где позицию (0,0,0) занимают атомы вольфрама, а

позиции (1/3,2/3,1/3) занимают атомы углерода. Таким образом, структура WC представляет собой две взаимно проникающие простые гексагональные решетки: одна состоит из атомов вольфрама, другая - из атомов углерода. Период решетки WC: a = 2,906 A, c = 2,837 A. Особенностью карбида вольфрама является то, что отношение периодов решетки, в отличие от большинства гексагональных структур, меньше единицы: c/a = 0,976 [37-39]. Плоскости призмы (1010) в решетке WC являются полярными в том смысле, что они могут состоять либо из атомов углерода, либо из атомов вольфрама, причем расстояния между «углеродными» и «вольфрамовыми» плоскостями оказываются периодически различными.



Рисунок 1.4 – Структура α - WC: (1) –атомы W, (2)-атомы C

Скольжение плоскостей в монокарбиде вольфрама отличается от скольжения в типичных ГПУ кристаллах: оно происходит не по плоскости базиса. Как показало исследование следов скольжения при нагружении образцов индентором, представляющим алмазную четырехугольную пирамиду с углом 136° между противоположными гранями, а также возникающих в результате испытаний поперечным изгибом, скольжение происходит преимущественно по плоскости (1010), вернее – сдвигаются одна относительно другой плоскости (1010)_W и (1010)_C, причем сдвигаются те из них, для которых межплоскостное расстояние максимально (1,687 A), так как при этом происходит разрыв только двух связей W – С для каждого из атомов плоскости [40]. В области составов между низшим и высшим карбидом существует кубическая фаза Y-WC_{1-x}. Стоит отметить, что однофазный кубический карбид Y-WC_{1-x} существует в интервале составов WC_{0.58} - WC_{0.65} при температуре выше 2790-2810 К (Рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – Структура Y-WC_{1-х}: (1) –атомы W, (2) - атомы C [15]

Таким образом, среди полиморфных модификаций карбида вольфрама только высший гексагональный карбид α-WC практически не имеет области гомогенности, тогда как низшие карбиды W₂C и Υ-WC_{1-х} на диаграмме W-C имеют заметные области гомогенности по оси температур и концентраций (см. Рисунок 1.2) [15].

Гексагональный WC является хрупким веществом и спекается до высокой относительной плотности только при очень высоких температурах, которые часто недостижимы для промышленных вакуумных или водородных печей. Поэтому однофазный карбид вольфрама не используют для изготовления твердого и прочного материала с большой ударной вязкостью – не смотря на все остальные преимущества чистого карбида вольфрама. Для практического использования к карбиду вольфрама добавляют металлическую «связку», которая обеспечивает необходимую прочность на изгиб при одновременном снижении твердости. Выбор металла «связки» ограничен тем, что он не должен быть карбидообразующим и при этом, в расплавленном состоянии хорошо смачивать зерна WC [40, 41]. В случае

карбида вольфрама WC этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяет кобальт Со, что и обусловило широкое распространение в промышленности твердых сплавов WC-Co (Рисунок 1.6) [37, 42].



Ультрамелко-Субмикрон-Мелкозер-
истыйСреднийКрупныйСверх-
сверх-зернистыйныйнистый1.4-3.4 мкм2.5-5.0 мкмкрупный0.2-0.5 мкм0.5-0.9 мкм1-1.3 мкм5.0 мкм>5.0 мкм

Рисунок 1.6 – Микроструктуры WC-Со для различных размеров зерен WC [42]. Светлые ограненные области – зерна карбида вольфрама, темные области – металлическая связка кобальта, окружающая частицы WC. Согласно ГОСТ 9391-80 твердые сплавы разделяются на следующие классы зернистости: 1 – 0.5-1.5 мкм; 2 – 1.5-2.5 мкм; 3 – 2.5-3.5 мкм, 4 – выше 3.5мкм [43]

Широкое распространение и эффективное применение твердых сплавов WC-Со, обладающих высокими механическими и режущими свойствами, невозможно без подробного изучения фазовых равновесий в тройной системе W-Co-C.

Результаты исследований показали, что в системе W-Co-C образуется несколько тройных соединений: кубические соединения η -Co₂W₄C и η -Co₄W₂C типа M₆C, а также два гексагональных карбида Co_xW_yC со структурой типа Co₃W₉C₄ и Co₆W₂₀C₇. В структуре Co₃W₉C₄ имеются два типа междоузлий металлической подрешетки, в которых размещаются атомы углерода [44]. Изучение

данных карбидов показало, что все они могут иметь заметный дефицит по углероду, т.е. являются нестехиометрическими соединениями. Тройные соединения образуются, если содержание атомов углерода в сплаве меньше, чем содержание атомов вольфрама [37].

На Рисунке 1.7 показан разрез тройной системы W-Co-C по сечению WC-Co, имеющему важное значение для твердых сплавов. Сечение WC-Co содержит двухи трехфазные области. Жидкая фаза в системе WC-Co появляется при температуре 1590-1593 К. Максимальная растворимость WC в твердом кобальте не превышает 19,3 вес%, а при понижении температуры до 1270 К составляет не более 9 вес%. По более ранним данным, максимальная растворимость WC в кобальте достигает 22 вес.%. Твердый раствор Co(WC) - карбида WC в кобальте - образуется в результате диффузионного растворения и возникат, когда температура спекания системы WC-Со достигает 1420-1570 К. Часть кобальта, не вошедшая в твердый раствор Co(WC), переходит в жидкую фазу, которая обеспечивает смачивание карбидных зерен [37]. В области, ограниченной линиями Со – WC – С, Бабич [44], а затем и Раутала и Нортон [39], кроме фазы Со₃W₃C, установили существование еще двух соединений: W₆Co₆C (По Бабичу) и Co₃W₂₀C₄ (по Рауталу и Нортону). Таким образом, даже небольшое отклонение (десятые доли процента) содержания углерода от своего равновесного значения в твердом сплаве WC-Co неизбежно приведут к появлению третьей фазы: η-фазы или графита. При более значительном дефиците углерода в сплавах могут присутствовать фазы Раутала и Нортона $(Co_3W_{20}C_4).$



Рисунок 1.7 – Разрез тройной системы W-C-Co по сечению WC-Co [15]

Довольно подробно исследовали систему W-C-Co методами рентгенографического и отчасти термического анализа П. Раутала и Дж. Нортон, которые построили изотермический разрез (Рисунок 1.8) диаграммы состояния при 1400°C, ряд проекций на концентрационный треугольник и вертикальный разрез линии WC-Co (Рисунок 1.9, 1.10)

Необходимым условием получения высококачественных твердых сплавов является отсутствие в их микроструктуре η-фазы, понижающей механические и эксплуатационные свойства твердых сплавов (см. [35, 37, 45]). В этой связи расположение границ двухфазной области WC+Y имеет большое практическое значение для установления технических норм на содержание углерода, обеспечивающих получение двухфазных сплавов без примесных частиц η-фазы [37].

В работе Сузуки и Кубота [46] для твердого сплава WC-10%Со было установлено, что двухфазная область WC+Y при температуре 1350°С располагается

в интервале концентраций от 6,22 до 6,04% С в пересчете на WC, т.е. ее ширина составляет около 0,18% С.



Рисунок 1.8 – Изотермическое сечение диаграммы состояния системы W-C-Co

при 1400°С [37]



Рисунок 1.9 – Диаграмма состояния W-C-Co с фазовыми полями при температуре затвердевания сплавов [37]

В работе [38] проведено исследование влияния карбида вольфрама на аллотропическое превращение кобальта и показано, что растворимость карбида вольфрама в β-Со при 900°С составляет ~14%.

Промышленные твердые сплавы, содержащие от 2 до 30% Со, относятся к сплавам заэвтектического состава, и их микроструктура, исходя из диаграммы состояния, при температурах ниже солидуса должна состоять из избыточных кристаллов карбида вольфрама и эвтектики WC+Y [40]. Однако, процесс спекания проводят при температурах ниже температуры плавления карбида вольфрама, т.е. в присутствии центров кристаллизации, поэтому при охлаждении карбидная составляющая эвтектики осаждается на имеющихся кристаллах [15, 37].



Рисунок 1.10 – Упрощенный разрез по линии Co-WC. Вертикальные состояния сплавов: 1 - ВК6; 2 - ВК15; 3 - ВК30 [37]

Кобальт существует в двух модификациях: ГПУ α-Со и ГЦК β-Со. Температура полиморфного превращения кобальта равна 417°С. Результаты исследований показали, что углерод не оказывает влияния на аллотропическое превращение кобальта [37].

В работе [35] показано, что растворимость вольфрама в кобальте зависит от концентрации углерода. Для твердых сплавов WC-10% Со, медленно охлажденных после жидкофазного спекания, авторы [35] нашли, что содержание растворенного в

кобальте вольфрама составляет 2-3% в случае сплавов с высоким содержанием углерода, и 9-10% - в случае малоуглеродистых твердых сплавов WC-Co. Отмеченное изменение состава «связки» оказывало большое влияние на свойства твердых сплавов. Эксплуатационные свойства аналогичных твердых сплавов были изучены в работе [44].

Основные результаты работы [47] сводятся к следующему:

1. В системе существует три двойных карбида, обозначенных авторами как фазы η, θ, К, из которых фазы η и θ имеют кубическую решетку, а фаза К – гексагональную [47].

2. Фаза η является стабильной, образующейся по перитектической реакции: Ж+θ+Ж=η [47].

3. В системе обнаружены два вида кристаллизации, одну из которых авторы считают стабильной, а другую метастабильной [47].

4. В системе выявлен целый ряд перитектических реакций, приводящих к образованию фазовых равновесий, в том числе перитектическая реакция при 1357°C: Ж+η→ WC+Υ, в результате которой появляется твердая фаза Υ в областях концентраций, отвечающих совместному существованию в твердом состоянии фаз WC, η и частично фаз Ж, WC и Υ [47].

5. Тройная эвтектика Y+WC+C плавится при температуре 1298°C [47].

6. Предельная растворимость при температуре плавления эвтектики карбида вольфрама в кобальте составляет примерно 10% (мол.) или 15% (масс.). С понижением температуры растворимость карбида вольфрама в кобальте резко падает [47].

7. Практически не обнаружена растворимость кобальта в карбиде вольфрама, определяемая рентгенографическим методом [47].

8. В системе W-C-Co образуются двойные и тройные эвтектики. Стабильная двойная эвтектика WC+Y имеет игольчатый вид. При большом увеличении можно видеть строение тройной стабильной эвтектики WC+Y+η₁ и характерную для фазы η₁ составляющую скелетного типа [47]. 9. П. Раутала и Дж. Нортон рекомендуют избегать медленного охлаждения при производстве твердых сплавов, чтобы предотвратить возможное появление фазы η, что не было подтверждено в последующих работах [47].

10. Важно знать условия появления и свойства фазы η, так как она находится в равновесии с фазами WC и Y и может встречаться в твердых сплавах WC-Co, снижая их механические свойства [47].

Дж. Герленд, не оспаривая положение П. Раутала и Дж. Нортона о существовании перитектической реакции $\mathcal{W}+\eta \rightarrow WC+\Upsilon$, уточнил расположение границы трехфазной области $\mathcal{W}+WC+\Upsilon$ со стороны диаграммы богатой углеродом, и построил часть разреза диаграммы через «углеродный угол» (16%Co) [47]. Он показал, что в сплавах с содержанием углерода 6,06-6,12% при охлаждении кристаллизуется только фазы WC и \Upsilon, а в твердых сплавах с меньшим содержанием углерода (6,00-6,06%), которые в равновесном состоянии при низких температурах также должны состоять из фаз WC и \Upsilon, возможно появление η-фазы в случае быстрого охлаждения с температуры спекания 1350-1400°C [47]. Для каждой марки твердого сплава ширина двухфазной области по углероду определяется только пределом растворимости углерода и вольфрама в Υ -фазе, поскольку в «чистом» WC содержание углерода не меняется [47].

В работе [47], на основании анализа и сопоставления имеющихся в литературе данных о системе W-C-Co, на диаграмме WC-Co было представлено наиболее вероятное расположение фазовых полей, линий некоторых двойных эвтектик и точки тройной эвтектики WC+ Υ +C в концентрационном треугольнике системы при температуре затвердевания сплавов [47]. С учетом упрощенной диаграммы, представленной на Рисунке 1.10, можно дать краткую обобщенную характеристику системе W-C-Co, которая поможет при рассмотрении процесса спекания и структурообразования твердых сплавов [15, 37].

Вертикальный разрез по линии Co-WC является более интересным с практической точки зрения (Рисунок 1.10) [47]. Соотношение компонентов в эвтектике Y + WC в настоящее время можно считать установленным: она содержит 35-37% WC [39]. Для температуры плавления эвтектики разные авторы приводят

различные данные: 1235-1400 °C [38, 39, 47]. Практика работы твердосплавной промышленности показывает, что близкий к температурному интервалу плавления эвтектики Y+WC соответствует диапазону 1300-1340 °C [47].

Как уже говорилось, фазовый состав твердого сплава WC-Co изменяется при незначительных отклонениях в содержании углерода от своего равновесного знания. При избытке углерода в исходных карбидах, а также в результате науглероживания при спекании, могут появляться новые фазы. В сплавах WC-Co наблюдается снижение прочности, твердости и других свойств с увеличением концентрации углерода по сравнению со стехиометрическим его содержанием в монокарбиде вольфрама [35, 47]; следовательно, включения графита следует отнести к дефектам структуры сплавов, поскольку графитовые включения являются концентратами напряжения в сплавах и источниками зарождения трещин. При дефиците исходных углерода В смесях при спекании изделий обезуглероживающей атмосфере в сплавах WC-Со появляются включения фазы η – двойного карбида вольфрама и кобальта [15].

Как показали исследования Бабича и Чапоровой [44, 48], η-фаза образуется при дефиците в условиях твердофазного спекания при температурах 700-800°С. Образование η-фазы может также происходить в результате перитектической реакции WC + $\Upsilon \rightarrow \eta$ + Ж. В зависимости от состава, температуры спекания и условий охлаждения включения η-фазы имеют различную форму и величину. В том случае, когда дефицит углерода в сплавах незначителен, включения η-фазы располагаются по границам зерен вольфрама [48], как следствие перитектической реакции, которая прошла в весьма ограниченном объеме. Включения η-фазы в сплавах WC-Co имеют различную форму и размеры в зависимости от условий спекания, дефицита углерода и содержания кобальта [48]. На форму включений оказывают влияние также условий охлаждения. В случае быстрого охлаждения создается градиент температур в объеме спекаемого изделия, направленный рост частиц η-фазы, которые иногда кристаллизуются в форме игл [37, 49].

Условия технологического процесса существенно влияют на характер равномерности распределения частиц η-фазы по сечению изделий. В

науглероживающей среде в поверхностных слоях спрессованной заготовки происходит донасыщение сплава углеродом, тогда как в центральных участках образца при быстрой усадке дефицит углерода не восполняется. На шлифе в этом случае можно обнаружить две, а иногда три зоны, различающиеся по фазовому составу: на поверхности – выделения углерода, далее структура, отвечающая нормальному содержанию углерода и состоящая из двух фаз WC+Y, и сердцевина с включениями η-фазы.

Появление в сплавах η-фазы, естественно, ведет к уменьшению содержания кобальтовой фазы, что в основном и обусловливает снижение всех характеристик прочности и повышение твердости сплава. Стоит отметить работы [50, 51], в которых исследовалось влияние количества углерода на смачивание кобальтом зерен карбида вольфрама. Было установлено, что при высоких концентрациях углерода, при которых η-фаза не образуется, большинство границ зерен WC/WC в твердом сплаве не содержат между собой тонких прослоек кобальта после жидкофазного спекания. В то же время, в сплавах со средним и низким содержанием углерода было показано, что между зернами карбида вольфрама находятся тонкие прослойки кобальтовой фазы. Стоит отметить, что равномерное распределение кобальта при жидкофазном спекании между зернами карбида вольфрама также является важным фактором для достижения изделием высоких механических свойств, как и отсутствие фазы тройных карбидов. Очевидно, что степень концентрации углерода в составе твердого сплава фатально влияет как на фазовый состав, так и на свойства смачивания зерен WC кобальтом и при высоких концентрация углерода угол смачивания может увеличиваться с 0 до 15°. Однако для того, чтобы глубже разобраться в этом парадоксе, необходимы дальнейшие исследования. Следует также отметить работу [52], в которой авторы добились очень высоких характеристик твердости, трещиностойкости и прочности в высококобальтовых твердых сплавах за счет выделения когерентных наночастиц в кобальтовой фазе.

<u>1.3. Спекание керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама.</u> Особенности микроструктуры и свойств керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама

В настоящее время твердые сплавы на основе карбида вольфрама находят широкое применение в станкостроении, что предъявляет высокие требования к механическим свойствам и эксплуатационным характеристикам (прочность, твердость, вязкость разрушения, износостойкость) режущего инструмента [15, 42, 53-55]. Сочетание повышенной прочности, твердости и вязкости разрушения присуще твердым сплавам WC-Co [15, 42, 53-55]. Дальнейшее улучшение характеристик этих твердых сплавов традиционно связывают с формированием однородной ультрамелкозернистой (УМЗ) микроструктуры [1], хотя и следует отметить, что в случае высокобальтовых твердых сплавов, использующихся, например, в горной промышленности, крупнозернистые твердые сплавы оказываются более эффективными [54]. В связи с этим в последние годы ЭИПС спекания нанопорошков карбида широко применяется для вольфрама изготовления мелкозернистой керамики с хорошими механическими свойствами (Таблица 1.1).

В настоящее время существует ряд хороших обзоров и монографий, посвященных проблеме твердых сплавов [2, 7, 53, 54, 56], и сделать даже краткий их обзор не представляется возможным. В связи с этим, далее коснемся лишь некоторых работ, которые будут важны для анализа полученных результатов, а также опишем наиболее сложные для формирования общей картины мира работы.

Во-первых, как уже было сказано выше, до сих пор нет однозначного ответа на вопрос о роли размера зерна. Большинство исследователей склоняются ко мнению о важности формирования УМЗ микроструктуры для обеспечения высоких физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик твердых сплавов [1, 42, 54, 55]. В связи с этим большую популярность получили методы высокоскоростного спекания нанопорошков, позволяющие формировать микроструктуру с предельно малым размером зерна [1, 27, 28, 57]. В тоже время, как было отмечено выше, для некоторых приложений (например, буровой инструмент) часто более эффективными оказываются крупнозернистые твердые сплавы [2-4, 54], не смотря на их более низкую твердость.

По нашему мнению, данное противоречие связано с тем, что вопрос о влиянии размера зерна следует рассматривать вместе с вопросом о характере распределения, структуре и свойствах межфазных границ WC/Co в твердых сплавах.

Традиционно считается общепринятым, что для формирования высоких эксплуатационных свойств твердых сплавов WC-Co необходимо сформировать микроструктуру, в которой практически каждая твердая частица WC будет окружена пластичной металлической фазой. В связи с этим, задача оценки доли межфазных (WC/Co) и межзеренных (WC/WC) границ является важной методической задачей, для решения которой вплоть до настоящего времени исследователи применяют новые инструменты и подходы [58].

Традиционно высокая доля межфазных границ WC/Co обеспечивается за счет применения технологии жидкофазного спекания, высокая эффективность которой обеспечивается за счет высокой смачиваемости расплавом кобальта поверхности частиц карбида вольфрама [15, 47]. Смачиваемость поверхности частиц WC твердофазным кобальтом намного ниже и этот фактор является существенным препятствием для изготовления высокоэффективных твердых сплавов WC-Co методами твердофазного спекания.

В работе Коняшина и Страумала [59] было показано, что смачиваемость карбида вольфрама легкоплавкой металлической добавкой в виде кобальта зависит от содержания кобальта. При низких концентрациях Со смачиваемость границ зерен практически полная, однако при увеличении концентрации кобальта смачиваемость постепенно снижается [59]. Более того, при насыщении кобальта атомами углерода смачиваемость падает ещё сильнее и угол смачивания может достигать 15°. Следует также отметить, что определенные перспективы перед исследователями открывает обнаруженный ранее эффект твердофазного смачивания границ зерен [50], который может повысить эффективность применения технологии твердофазного спекания твердых сплавов WC-Co.
Третьим фактором, который необходимо принимать во внимание, является соотношение концентрации кислорода и углерода в спекаемых материалах на основе карбида вольфрама.

Повышение концентрации кислорода приводит к увеличению объемной доли частиц W_2C [60]. Это может отрицательно сказаться на вязкости разрушения и прочности керамики на изгиб. Некоторые авторы отмечают [61, 62], что концентрация кислорода в порошках карбида вольфрама может изменяться в широком диапазоне. В промышленных порошках размером 0,2 мкм концентрация кислорода может составлять 0,3% в исходном состоянии и увеличиваться до 1%О после хранения в окружающем воздухе. Аналогичный эффект наблюдается при длительном хранении плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама и WC-Co [63]. В этой же работе было показано, что кислород на поверхности наночастиц может присутствовать в различных формах, включая молекулы воды. Детальный анализ поверхности плазмохимических наночастиц WC проведен в работе [64].

концентрация адсорбированного кислорода Повышенная приводит К необходимости использования повышенных концентраций избыточного углерода (графита), который обычно добавляется в порошки карбида вольфрама путем длительного (до 48 ч) перемешивания в планетарных мельницах [27, 62, 65]. Графит при повышенной температуре вступает в реакцию с кислородом, что позволяет минимизировать его (кислорода) отрицательное влияние на кристаллическую решетку WC. Как было показано в работе [60], концентрация кислорода в карбида вольфрама после высокоэнергетического нанопорошках размола (механической активации) может значительно превышать содержание кислорода в исходных нанопорошках. В связи с этим вопрос об оптимальных режимах размола порошков и режимах введения в них частиц графита является не менее актуальным.

Авторы работы [60] показали, что вакуумный отжиг окисленных нанопорошков WC при 1000-1200°C может привести к интенсивному образованию частиц металлического вольфрама. При дальнейшем повышении температуры (свыше 1400 °C) частицы α-W трансформируются в частицы W₂C [60].

Совместное влияние кислорода и углерода (графита) на эволюцию микроструктуры и фазового состава в процессе спекания нано- и мелкозернистых порошков карбида вольфрама является нетривиальным и изучение природы этого совместного влияния является важной научной и практической задачей. Несмотря на то, что общее представление о механизмах совместного влияния кислорода и углерода на особенности эволюции фазового состава керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама считается установленным, вопрос подбора точной концентрации избыточного углерода (графита) для каждого из типов порошков WC и WC-Co является сугубо эмпирическим. Особую важность решение этой задачи имеет в связи с необходимостью для производителей нанопорошков ограничивать срок предельного времени хранения нанопорошков, а также оговаривать условия его хранения.

Высокая адсорбционная способность по кислороду нанопорошков WC делает метод ЭИПС весьма перспективным методом изготовления керамики на основе карбида вольфрама [16, 19, 66, 67, 68]. Как уже отмечалось ранее, важной особенностью метода ЭИПС является возможность спекания при очень высоких скоростях нагрева (до 2500° С/мин). Это позволяет снизить скорость роста зерна, интенсивность распада частиц монокарбида вольфрама α -WC и образования частиц W₂C (в случае твердых сплавов - частиц η-фазы) [27, 28, 69]. Возможность варьировать основные технологические параметры, наиболее существенно влияющие на микроструктуру и фазовый состав керамики (скорость нагрева, температура и время спекания, давление и т.д.), непосредственно в процессе спекания, делает технологию ЭИПС очень гибкой в управлении механическими свойствами керамики. Ранее было показано, что использование ЭИПС позволяет из плазмохимическим нанопорошков получать образцы карбида вольфрама с высокой плотностью, твердостью и вязкостью разрушения [70].

Четвертый вопрос, который очень важен для случая твердофазного спекания керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама, является проблема допустимой пористости, которая еще не оказывает катастрофического влияния на эксплуатационные характеристики изделий. Особенно актуальной эта задача

38

является для безкобальтовых керамик на основе чистого карбида вольфрама, в которых каждая пора может быть источником образования трещин, свободно распространяющихся по хрупким межзеренным границам WC/WC.

Здесь следует еще раз отметить, что несмотря на то, что применение легкоплавких металлических связующих в составе изделий на основе карбида вольфрама позволяет обеспечить повышение вязкости разрушения и прочности при изгибе, оно неизбежно приводит к снижению твердости твердосплавных сплавов, а также к уменьшению максимально достижимых температур в зоне резания. Последнее накладывает существенные ограничения на скорость резания. Все вышесказанное побудило исследователей к разработке новой группы керамик на основе чистого карбида вольфрама [27, 28, 71] для керамического режущего инструмента. Эти режущие керамические инструменты предназначены для чистовой и получистовой обработки вязких конструкционных материалов.

Для достижения керамиками на основе карбида вольфрама присущих им свойств (высокая твердость, износостойкость, а также коррозионная стойкость) при консолидации необходимо добиться практически полностью беспористой микроструктуры, но часто реализовать это практически невозможно и в микроструктуре керамики всегда присутствует какое-то количество остаточных нано- и микропор (даже в случае применения таких современных методом спекания как ЭИПС). В ввиду того, что карбид вольфрама характеризуется низкими значениями параметров самодиффузии [72], а также сильными ковалентными связями, то для обеспечения в керамиках высокой плотности при твердофазном спекании требуются повышенные температуры (выше 1800°С), а также большие механические давления [49, 73-75]. Вопрос о том, какова минимально допустимая пористость для изделий из УМЗ керамик на основе карбида вольфрама, которая допустима при их промышленном производстве, остается открытой.

И, наконец, следует обратить внимание на аномально низкие значения энергии активации спекания керамик на основе карбида вольфрама, а также отсутствие ясности в вопросе о механизмах твердофазного спекания УМЗ керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама. (Вопрос о механизмах

39

жидкофазного спекания и росте зерен в твердых сплавах на основе карбида вольфрама в настоящее время достаточно подробно изучен [42, 48, 53, 54], включая вопрос о влиянии частиц второй фазы (TaC, NbC, VC и др.) на кинетику их спекания и роста зерен [52], хотя многие исследовательские группы продолжают исследования в этом направлении, - например активно идут работы по изучению влияния микродобавок рения на свойства твердых сплавов [76]).

В ряде публикаций было показано, что энергия активации спекания (обычное свободное спекание, ЭИПС, микроволновое спекание и т.д.) для нанопорошков чистого карбида вольфрама чрезвычайно низка (~100-200 кДж/моль) [70, 71, 75, 77]. Отметим также, что мелкозернистый чистый карбид вольфрама имеет низкую энергию активации высокотемпературной ползучести (60 ккал/моль ~ 250 кДж/моль) [78]. Эти значения значительно ниже энергий активации диффузии углерода через границы зерен или в кристаллическую решетку карбида вольфрама. Это позволяет получать объемную керамику с высокой плотностью и УМЗ микроструктурой на основе карбида вольфрама методом компактирования при умеренных температурах [27, 28, 70, 71, 75, 77-79].

При твердофазном спекании действуют только четыре механизма диффузионного массопереноса: диффузия по границам зерен, поверхностная и объемная диффузии и диффузия через газовую фазу [80]. Что касается твердофазного спекания керамик на основе карбида вольфрама, то обычно предполагается, что именно зернограничная диффузия играет решающую роль в процессе их уплотнения [81, 82].

За последние десятилетия были предприняты некоторые усилия по разработке новых методов спекания, улучшающих спекаемость карбида вольфрама. В 1957 году Агте и др. [83] впервые предприняли попытку консолидировать чистый карбид вольфрама с помощью традиционных методов спекания, однако результат оказался неудовлетворительным. В 1990-х годах доступность сферических нанопорошков, обладающих повышенной поверхностной энергией и большой удельной площадью, и применение некоторых спекающих веществ-активаторов позволили частично решить задачу получения высокоплотных керамик на основе карбида вольфрама с помощью обычных методов спекания [84]. Так, в своей работе Рихтер и др. [85-87] первые получили полностью плотную керамику из чистого карбида вольфрама методом изостатического горячего прессования.

Далее будут проанализированы основные факторы, оказывающие наиболее существенное влияние на спекание карбида вольфрама, а также проанализировано влияние различных добавок и параметров на кинетику уплотнения, микроструктуру, фазовый состав и физико-механические свойства спеченных керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

Ист.	Исходный	SPS режи	ам ⁽¹⁾			Характеристи	Характеристики спеченных образцов				Комментарии ⁽³⁾
	порошок	V,	Р,	T _s , °C	t _s ,	Плотность	Фазовый состав	d,	Hv,	K _{IC,}	
		°С/мин	МΠа		МИН	(%)	(%)	мкм ⁽²⁾	МΠа	$M\Pi a \cdot M^{1/2}$	
[61]	WC (0.4 мкм)	1000	60	1600	3	97.6	100%WC	0.36	24.8	6.6	$\Gamma\Pi$, $D_{BH} = 20$ MM
[88]	WC (0.6 мкм,	-	50	1600	5	~95	Небольшое кол-	2.5	21.1	7.4	$\Gamma \Pi, D_{\rm BH} = 20 {\rm MM}$
	6.22%C,						во W ₂ C, Co ₂ W ₄ C	(AP3)			
	0.23%О), ЭИПС,										
	после										
	перемешивания										
[27]	WC 0.57 мкм,	100	50	1700	0	98	Небольшое кол-	0.5-1	-	-	$\Gamma\Pi$, $D_{BH} = 20$ MM
	5.85%C						во W ₂ C ^(*)	$(AP3)^{(*)}$			
	4.06 мкм,			1800		~98	100%WC	~5	-	-	
	5.85%C										
[89]	WC (0.2 мкм, 0.2-	100	45	1600	5	91	100%WC	0.2-0.4	~16.5	7.5	-
	1%0)										
[90]	WC (0.8 мкм)	100	30	1800	5	~99	-	-	24	6.12 ⁽⁴⁾	$\Gamma\Pi$, $D_{BH} = 20 \text{ mm}$
[91]	WC (0.1 мкм,	100	70	1800	5	~99	Следы W2C	~0.5	25.7	$4.54^{(4)}$	$\Gamma\Pi, D_{\rm BH} = 30 {\rm MM}$
	0.4%VC,										
	0.8%Cr ₃ C ₂)										
[92]	WC 0.4 мкм	950-	60	1500	2	98.5	100%WC	0.38	28.5	$7.1^{(4)}$	$\Gamma\Pi, D_{\rm BH} = 20 {\rm MM}$
	1.3 мкм	1400				97.5		1.24	20.6	$7.0^{(4)}$	
[93]	WC (0.2 мкм,	150	30	1460	3	-	25%WC +	~0.3	94.4	6.34	$\Gamma\Pi, D_{\rm BH} = 20 { m MM}$
	0.3%0),						$11\%W_2C+WC_{1-x}$		HRA		
	WC+0.1%C (0.2					98.4	100%WC	0.35	94	8.37	
	мкм, 0.2-1%0),								HRA		
[94]	WC (0.2 мкм)	3	60	1500	4	99.6	-	0.57	26.0	~10	ГП + покрытие из
											нитрида бора, D _{вн} = 10,
											20 мм
[95]	WC (139 нм,	150	80	1900	1	100	$2\%W_2C$	0.22	29	7.2	ГП, D _{вн} = 20 мм
	6.21%C, 0.26%O)										
[62]	WC (127 нм,	150	25	900-	1	-	-	-	-	-	$\Gamma\Pi, D_{\rm BH} = 10$ мм, в
	1.09%O) +			1400							среде азота
	немного W ₂ C										

Таблица 1.1 – Обзор результатов ЭИПС керамик на основе карбида вольфрама

[96]	WC (40-70 нм, 6.18%С, 1.18%О)	200	64	2200	-	100	Следы W ₂ C	AP3	26.0	4.6	$\Gamma\Pi, D_{\rm BH} = 10 {\rm MM}$
	WC (~1 мкм, 6.16%С, 0.56%О)	•				~98.5	13%W ₂ C ^(*)	AP3	~24.5	4.4	_
[97]	WC	-	80	1802	-	99	-	AP3	25.5- 26.0	-	ГП, D _{вн} = 20 мм
[25]	WC (119-420 нм), ЭИПС, после перемешивания	50	300	1400	10	99.3	4.5%W ₂ C	0.295	27.2	7.2	Пресс-форма из SiC, D _{вн} = 10 мм
[98]	WC (0.5 мкм), ЭИПС, после перемешивания	~15	60	1200	3	99.5	W ₂ C, WC _{1-x}	0.41	27.3	6.3 ⁽⁵⁾	ГП, D _{вн} =65 мм
[99]	WC (1.8 мкм), ЭИПС, после перемешивания	50	50	1750	10	98	-	1-2	22.5	4.3-6 ⁽⁴⁾	ГП, D _{вн} = 15 мм
[100]	WC (0.8 мкм)	50	40	1300	10	~98.2	100%WC	0.7	24.69	-	ГП
[101]	WC (0.2 мкм), ЭИПС, после перемешивания	150	70	1800	6	99.1	16.5% W ₂ C	0.4	27.5	4.5	ГП, D _{вн} = 15 мм
	WC + 0.65%C (0.2 мкм), ЭИПС, после перемешивания					~99	1.95%W ₂ C	0.2	-	-	_
[102]	WC (0.10-0.14 мкм, 0.6%О, свободный углерод 0.02%)	-	20	1585	5.7	99.57	Следы W ₂ C	0.5	27.0	-	ГП, D _{вн} = 20 мм
[103]	WC (0.73 мкм, 6.14%С, свободный углерод 0.02%)	50	50	1800	-	99	1%W ₂ C ^(*)	0.3	25.5	5.9	ГП, D _{вн} = 20 мм
[104]	WC (90 нм), ЭИПС, после перемешивания	100	64	1900	10	98.2	100%WC	AP3	-	-	Предварительно уплотнен до 300 МПа, ГП, D _{вн} = 30 мм

[65]	$W_2N(40)$) нм,	100	60	1350	1.5	-	W ₂ C	0.27	25.4	3.2	ГП
	2.8%O)	+ C,										
	ЭИПС,	после										
	перемег	шивания										
[105]	70.4%W	/O ₃ (40	20	60	1500	5	95.2	100%WC	0.62	27.07	-	ГП
	нм) + 14	4.6%W										
	(0.6 мкм	1) +										
	15%C, 3	ЭИПС										
	после											
	перемег	шивания										
[106]	WC	6.22%C,	200	35	1820	6	99.6	100%WC	0.98	22.6	7.75(4)	ГП
	(0.51	0.31%O										_
	мкм)	6.41%C,					99.5	100%WC	0.83	24.8	7.39(4)	
		0.95%O									(4)	_
		6.18%C,					100.3	Следы W ₂ C	-	26.5	3.61(4)	
		0.95%0									(4)	-
		6.52%C,					99.1	100%WC	-	24.7	5.57(4)	
540 57		0.93%0	100		1	_	0.7.0	~ 1		10.0		
[107]	WC (11	нм,	100	30	1700	5	97.2	Следы графита	0.4-1.0	19.9	-	-
	общий у	углерод										
	8.1%C,	U										
	своюдн	ый										
	углерод	,4.6%C,										
	0.4%0,											
	малены	кие										
	добавки	W_2C ,										
	WC_{1-x}											

Примечание 1. Режим SPS: ⁽¹⁾ V – скорость нагрева [°С/мин], Р – давление [МПа], Т_s – температура спекания [°С], t_s – время выдержки [мин]; ⁽³⁾ ГП – графитовая матрица (форма), D_{вн} – внутренний диаметр пресс-формы.

Примечание 2. Исследование структуры: ⁽²⁾ AP3 – аномальный рост зерен; ^(*) после добавления углерода (графита) исчезли пики,

соответствующие «вспомогательным» фазам и аномальному росту зерен.

Примечание 3. Вязкость разрушения: ⁽⁴⁾ – формула Анстиса; ⁽⁵⁾ – формула Ниихара (остальные значения в таблице – расчет по формуле Палмквиста).

<u>1.3.1 Влияние размера частиц</u>

С использованием разнообразных моделей уплотнения порошковых заготовок, начиная от начальных стадий спекания, описанных моделями припекания двух сферических частиц [108], до промежуточных и финальных стадий спекания, которые описываются более сложными микроструктурными моделями, учитывающими форму и размер зёрен [81, 82], исследователями было установлено, что температуры начала и окончания уплотнения сильно зависят от размера исходных частиц порошка - чем более дисперсный порошок используется, тем ниже характерные температуры уплотнения, особенно этот эффект свойственен нанопорошкам (Рисунок 1.11) [56, 71, 109-114].



Рисунок 1.11 – Схематическое изображение зависимости относительной плотности керамик на основе карбида вольфрама от температуры нагрева порошковых заготовок [109]

Установлено, что наноразмерные порошки карбида вольфрама начинают уплотняться уже при 600°С, в то время как субмикронные порошки начинают уплотняться не раньше 1100°С, а микронные порошки - при 1320°С (точка ликвидуса WC-Co) [115-117], что подтверждает сильное влияние размера исходных частиц порошков на кинетику уплотнения WC и WC-Co. Аналогичные результаты были получены и в других работах. Так, например, Мугинштейн (Goren-Muginstein) и др. [118] показали, что субмикронные порошки WC начинают уплотняться при

1200 °С, а нанопорошки - при 500 °С. Обнаруженное различие в температурах начала усадки в работах [115-117] и [118] обусловлено, вероятно, влиянием скорости нагрева и особенностями процесса спекания.

В работах [61, 70, 119] подробно исследовано влияние начального размера частиц карбида вольфрама на процесс уплотнения керамик в условиях электроимпульсного плазменного спекания. Было установлено, что относительная плотность керамик увеличивалась с уменьшением начального размера частиц порошков (Рисунок 1.12). Отсюда следует, что для улучшения процесса уплотнения порошков и достижения образцами наивысшей плотности, целесообразно уменьшать начальный размер частиц карбида вольфрама.



Рисунок 1.12 – Зависимость относительной плотности керамик от начального размера частиц микро- (а) и нанопорошков (б) карбида вольфрама

Жирардини (Girardini) и др. в своей работе [96] сравнивали относительные плотности керамик, спеченных из микро- и нанопорошков карбида вольфрама, а также влияние температуры спекания на плотность конечного изделия. Было показано, что наблюдается существенное различие в значениях плотности керамик, спеченных из микро- и нанопорошка WC, что указывает на то, что нанопорошок характеризуется повышенной активностью [84, 120-122]. В целом, высокая движущая сила спекания порошковых композиций обусловлена стремлением порошков к уменьшению их общей поверхностной энергии. Удельная площадь поверхности порошков увеличивается с уменьшением начального размера частиц и, тем самым, согласно уравнению Лапласа, процесс уплотнения ускоряется:

$$\sigma = \gamma(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) \tag{1.1}$$

где γ – поверхностная энергия материала, а R₁ и R₂ – радиусы кривизны поверхности порошков с различным начальным размером.

Исследования Мугинштейна [77] о кинетике уплотнения нанопорошков карбида вольфрама со средним размером частиц ~100-500 нм показали, что процесс спекания можно условно разделить на три стадии: I – начальная стадия – низкотемпературная перегруппировка частиц (850°С) без роста зёрен; II – промежуточная стадия, образование перешейка между частицами при 1000-1250°С и начинающийся рост зёрен при 1200°С; Ш – заключительная стадия, характеризующаяся рассасыванием пор и интенсивным ростом зерна при 1300-1450°С. Кумаром (Kumar) и др. [71] была подробно изучена кинетика спекания промышленных нанопорошков WC с размером частиц 70 нм. в условиях изотермического спекания и ЭИПС с постоянной скоростью нагрева. Результаты исследования показали, что агломерация наночастиц происходит за счет поверхностной диффузии, что приводит к росту перешейка и изменению положения зерен в пространстве даже при низких температурах. Из-за разницы в стабильности пор, находящихся между и внутри агломератов приводит к возникновению подстадий на промежуточной стадии спекания (Рисунок 1.13). Всего было определено четыре подстадии: I – до 80% плотности, начинавшаяся сразу после начальной стадии спекания с характерными температурами 1027-1127°C.



Рисунок 1.13 – Схематическое изображение стадий спекания нанопорошков карбида вольфрама согласно [71]

Данная подстадия характеризовалась быстрым увеличением кинетики уплотнения из-за меж- и внутриагломератного взаимодействия. Большинство мостиков между агломератами исчезли, и кластеры частиц стали надвигаться друг на друга. В конце этой стадии микроструктура состояла из спеченных агломератов и непрерывной сетки из пор. Подстадия II (до ~ 83-85% конечной плотности) характеризовалась замедлением кинетики уплотнения нанопорошков так как спекание происходило только внутри агломератов. В конце этой стадии микроструктура характеризовалась хорошо очерченными границами между агломератами. Подстадия III (~85-94% конечной плотности), на которой скорость усадки уменьшалась благодаря стабильности межагломератных пор, а также небольшому росту зерен внутри агломератов. Подстадия IV (от ~94% конечной плотности), благодаря росту температуры в сочетании с продолжающимся уменьшением координационного числа пор, характеризовалась интенсивным ростом зёрен как внутри, так и между агломератов, что привело к разрушению агломератов и началу рассасывания пор, находящихся в тройных стыках зёрен. На данной подстадии поры активно растворяются и скорость их растворения быстро

начинает превышать скорость роста зёрен, приводя тем самым к превращению агломератов в большие зёрна. Таким образом, было показано, что при спекании нанопорошков карбида вольфрама интенсивный рост зерен ускорял кинетику уплотнения, путем изменения стабильности пор и за счет уменьшения их координационного числа.

Авторы [71] отметили, что при спекании нанопорошков карбида вольфрама высокая плотность может быть достигнута только в присутствии эффекта роста зёрен [71]. Этот важный результат в дальнейших их работах никак не был раскрыт.

1.3.2 Влияние добавок графита

Из-за узкой области гомогенности на диаграмме W-C, возможность стабилизации фазы монокарбида вольфрама при нагреве за счет увеличения концентрации свободного углерода в виде графита в составе исходных порошков на основе карбида вольфрама, вызывает большой интерес у производителей с 1950х годов [127, 128]. Равновесная концентрация углерода позволяется ускорить кинетику уплотнения порошков WC, а также эффективно подавляет образование хрупкой нежелательной фазы полукарбида вольфрама W₂C (Рисунок 1.14а). Известно, что при длительном хранении порошков WC на их поверхности адсорбируется кислород; в случае нанопорошков карбида вольфрама и WC-Co концентрация дасорбированного кислорода может достигать очень высоких концентрации [63]. Существует предположение, что добавление избыточной концентрации углерода по сравнению с равновесной призвано эффективно удалять слой адсорбированного кислорода на поверхности частиц карбида вольфрама, появляющимся при длительном хранении порошков на воздухе.



Рисунок 1.14 – (а) Зависимость количества фазы W₂C в спеченном образце от концентрации избыточного углерода в составе нанопорошков, спеченных методом ЭИПС при 1800°C в течение 6 мин под давлением 70 МПа [101]; (б) РФА порошков WC с добавлением углерода

Данное предположение хорошо соответствует ряду экспериментальных работ. Например, в исследованиях Губерната (Gubernat) и др. [125, 126] было добавление избыточного (свободного) углерода в что показано, состав карбида вольфрама позволяет получать нанопорошков методом горячего прессования высокоплотные однофазные керамики WC. Установлено, ЧТО графитовые нанослои располагались между зернами карбида вольфрама, что также значительно улучшало теплопроводность поликристаллов. Теплопроводность спеченных образцов чистого WC без добавления углерода составляла около 100 Вт/(м·°С), тогда как теплопроводность полученных образцов WC с добавлением углерода была близка к 200 Bт/(м·°С). Полученный результат может быть использован для создания методики оценки характера распределения наночастиц графита в объеме керамик на основе карбида вольфрама.

Стоит отметить, что чрезмерное добавление углерода может приводить к аномальному росту зёрен карбида вольфрама [15, 79], а также к образованию графитовой фазы, которая также является хрупкой и нежелательной, как и фаза полукарбида W₂C. Поэтому наличие графита в составе спеченных керамик ведёт к существенному ухудшению физико-механический свойств всего изделия, а также к образованию избыточной пористости [49, 127-129]. В твердых сплавах WC-Co интервал концентраций углерода, в котором обеспечивается гомогенность твердого сплава, больше, чем для чистого карбида вольфрама [15, 48]. При концентрации углерода ниже критического значения в твердых сплавах WC-Co будет образовываться η-фаза, в то время при содержании углерода выше верхнего диапазона выделяется фаза графита [130].

В работе [130] удалось консолидировать чистый однофазный карбид вольфрама с помощью ЭИПС, варьируя различные концентрации избыточного углерода в составе исходных порошков. Так, при добавлении 0.4вес.% графита в состав исходных порошков WC со средним размером частиц ~200 нм, спеченная керамика состояла только из одной фазы гексагонального карбида вольфрама. Фазы полукарбидов вольфрама WC_{1-х} образовывались при содержании углерода в смеси ниже 0.4 масс. %, а частицы графита в составе керамики появились при содержании углерода в смеси более 0.4 масс. И. В образцах без добавления углерода основная фаза менялась с WC_{1-х} на W₂C. Авторы установили, что для консолидации мелкозернистого однофазного карбида вольфрама требуется более высокое содержание избыточного углерода по сравнению с обычными твердыми сплавами типа WC-Co. Это связано с тем, что порошки WC с мелким зерном и с большим отношением поверхности к объему адсорбируют много кислорода [63, 131]. Поэтому высокие температуры спекания (~1800 °C), по мнению авторов [130], способствовали ускоренному восстановлению оксидов вольфрама, хотя и следует отметить неоднозначность данного предположения, поскольку восстановление оксидов вольфрама происходит при гораздо более низких температурах (~ 900 °C).

Гирардини и др. в своей работе [96] консолидировали керамику из карбида вольфрама WC при температуре спекания 2200°C с использованием технологии ЭИПС. При концентрации избыточного углерода в составе исходных порошков равной 0.15вес.%, спеченные образцы не имели аномальных зерен, но была обнаружена фаза W_2C . При увеличении концентрации углерода до 0.3вес.%, удалось подавить образование фазы W_2C , однако, в результате был обнаружен аномальный рост зерен (AP3), и, как следствие, не были достигнуты высокие механические свойства (Рисунок 1.15). Таким образом, в работе [96] было установлено, что при повышенном содержании углерода, превышающим AP3. стехиометрическую концентрацию, происходит Другими словами, добавление графита позволяет уменьшить содержание хрупкой фазы W₂C, что приводит к улучшению механических свойств, однако способствует АРЗ, что свойств. Таким образом, приводит к снижению механических контроль концентрации углерода в составе исходных порошков карбида вольфрама является критически важным параметром для консолидации и изготовления изделий с требуемыми физико-механическими свойствами.



Рисунок 1.15 – Микроструктура чистого карбида вольфрама WC-0.3вес.%С, изготовленного методом ЭИПС при 2200°С [96]

Ча (Cha) и др. [27] также показали, что образование W₂C связано с уменьшением концентрации углерода в поверхностных слоях частиц карбида вольфрама в результате его (углерода) взаимодействия с адсорбированным кислорода и поверхностными оксидами. Авторами [27] были получены керамики из субмикронного порошка карбида вольфрама WC с начальным размером частиц 570 нм, который спекался до высокой плотности при добавлении 0.3вес.% графита.

Авторы [27] также экспериментально подтвердили влияние избыточной концентрации графита на возникновение AP3 и объяснили данный эффект тем, что, добавление углерода не только увеличивает движущую силу роста зёрен, но и снижает энергетический барьер для образования новых зародышей зёрен на границах старых зерён карбида вольфрама. Это приводит к интенсивному росту зерен и поглощению большими зёрнами более мелких.

В работе [28] авторы обнаружили, что аномальный рост зерен в процессе ЭИПС, вызванный повышенной концентрацией углерода в составе порошков карбида вольфрама со средним размером частиц 400 нм, возникает лишь при температурах более 1650°С. Чтобы избежать AP3, образцы керамик из чистого WC спекались при более низкой температуре (1500°С) с временем выдержки 5 мин. Относительная плотность таких образцов составляла около 99%, а сами керамики имели однородную микроструктуру. Стоит отметить, что на основе уравнений (1.2.-1.6) можно полагать, что избыток углерода в карбиде вольфрама может быть уменьшен путем введения WO₃ и W [130], но, при этом следует учитывать, что эффективность данного подхода крайне низка, поскольку частицы WO₃ и W также могут провоцировать локальное изменение концентрации углерода и, как следствие, способствовать AP3.

В присутствии свободного углерода могут происходить следующие реакции:

$$W + C \to WC \tag{1.2}$$

$$WO_3 + 4C \to WC + 3CO(g) \tag{1.3}$$

$$2WO_3 + 5C \rightarrow 2WC + 3CO(g) \tag{1.4}$$

В отсутствии свободного углерода могут происходить следующие реакции:

$$W + WC \to W_2C \tag{1.5}$$

$$WO_3 + 7WC \to 4W_2C + 3CO(g) \tag{1.6}$$

$$4WO_3 + 16WC \to 10W_2C + 6CO(g) \tag{1.7}$$

Подводя итог стоит отметить, что контроль концентрации углерода (графита) в составе исходных порошковых смесей на основе карбида вольфрама является критически важным для достижения керамиками максимальной плотности, а также для достижения их высоких механических характеристик. Отметим также, что вопрос об оптимальной концентрации избыточного углерода (графита) должен решаться с учетом концентрации кислорода в порошках, а также с учетом наличия в них сторонних фаз (в первую очередь – оксидов вольфрама и металлического вольфрама).

1.3.3 Влияние добавок кобальта

Как известно, наиболее оптимальная микроструктура твердого сплава WC-Со формируется, в основном, в процессе жидкофазного спекания. Этапу жидкофазного спекания всегда предшествует спекание в твердой фазе, поскольку образцы сплавов постепенно нагреваются от комнатной температуры до температуры спекания и длительное время находятся при температурах от 600 до 1300°C. Продолжительность и температурные условия твердофазного спекания, размер зерна, состояние исходных компонентов смеси и примеси оказывают влияние на ход процесса твердофазного спекания и, что часто недооценивается, на сам процесс на спекания в присутствии жидкой фазы [15, 37]. При твердофазном спекании происходят изменения в исходных порошках – растворение тугоплавкого компонента в связующем материале, уменьшение внутренних напряжений, возникающих при размоле и прессовании порошков, рост зерна, сокращение объема пор и др. [132].

Считается общепринятым, что для активации спекания системы WC-Co необходимо выполнение следующих условий: односторонняя диффузия вольфрама и углерода в кобальт и значительная растворимость карбида вольфрама (по сравнению с другими карбидами) в кобальте.

Относительная усадка в твердом состоянии уменьшается с увеличением содержания кобальта, а в присутствии жидкой фазы наблюдается резкое ее увеличение [47]. Следовательно, увеличение содержания кобальта не способствует усадке в твердом состоянии, а наоборот, тормозит ее. Бабич указывает на возможность реализации в данном случае эффекта Киркендалла – появления пористости из-за униполярной диффузии вольфрама в кобальт, возрастающей с увеличением количества цементирующего металла [11, 133].

По величине предельной растворимости карбида вольфрама в кобальте в твердом состоянии данные разных автором также расходятся (от 4% до 22% при 1250-1300°C) [47]. Вероятно, эти расхождения объясняются различными условиями проведения экспериментов и колебаниями углерода в составе образцов. С помощью растровой электронной микроскопии и рентгеновского анализа была уточнена растворимость карбида вольфрама в кобальте, которая при температуре плавления эвтектики составила около 10% и менялась в зависимости от среды спекания – от 8% в вакууме до 12-14% в среде инертного газа [15, 47].

В настоящее время, можно считать установленным, что при стехиометрическом содержании углерода растворимость карбида вольфрама в кобальте при температуре затвердевания эвтектики Y+WC равна 10% и с понижением температуры падает (4% при 1000°C, ниже 1% при 20°C) [37].

Важно подчеркнуть, что изменение растворимости WC в Со рассмотрено выше без учета существования двух аллотропических модификаций кобальта: β фазы с ГЦК и α -фаза с ГПУ решеткой [37]. По имеющимся данным растворимость карбида вольфрама в β -фазе изменяется от 14% при 1300°C до 9% при 975°C, в то время как в α -фазе с 14% при 900°C до 11,5% при 750°C. Растворение карбида вольфрама в кобальте стабилизирует его кубическую модификацию, затрудняя ее превращение в гексагональную [37]. Поэтому для твердых растворов, богатых вольфрамом, даже при медленном охлаждении фиксируется кубическая модификация, находящаяся в метастабильном состоянии.

Расположение двухфазной области WC+Y в концентрационном треугольнике относительно линии разреза Co-WC и ее ширина имеет важное практическое значение: она указывает на допустимые колебания содержания углерода в сплавах WC-Co без опасности появления в них других фаз: графита в случае избытка углерода или фазы η в случае его недостатка. Наиболее полно определение границ двухфазной области WC+Y проведено советскими исследователями под руководством И.Н. Чапоровой [48]. По их данным граница двухфазной области WC+Y со стороны «богатой» углеродом совпадает с геометрической линией разреза WC-Co. Граница этой двухфазной области со стороны «бедной» углеродом

(при температуре затвердевания сплавов) расположена ниже разреза WC-Co, и, таким образом, проходит через точки, которые отстоят от линии разреза WC-Co на расстоянии, отвечающем следующему изменению концентрации углерода для сплавов с различным содержанием кобальта (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Зависимость границы области гомогенности от содержания кобальта в твердом сплаве на основе карбида вольфрама [48]

С, %	0,9	0,7	0,52	0,18	0,04-0,07
Co, %	80	55	25	10	4

При большем недостатке углерода в твердых сплавах WC-Co появляется ηфаза и сплавы становятся трехфазными.

Процессы спекания при температуре 1400°С для промышленных сплавов с 70-94% WC, которые являются далеко заэвтектическимим, протекает следующим образом. В начале нагрева спекание происходит без участия жидкой фазы, поскольку точка плавления кобальта составляет 1493°С [47]. С ростом температуры WC растворяется в твердом кобальте, и состав образующегося твердого раствора изменяется по кривой аа' (Рисунок 1.10). Когда состав твердого раствора достигает точки а', отвечающей насыщению твердого раствора углеродом и вольфрамом при температуре плавления эвтектики, начинается плавление и в спекаемом материале появляются «следы» расплава [47]. С течением времени, когда все количество твердого раствора перейдет в жидкость, спекаемый материал будет состоять из частиц карбида вольфрама, не растворившихся в кобальте, и жидкой фазы эвтектического состава. Дальнейший подъем температуры приведет лишь к дополнительному растворению WC в жидкой фазе, и установлению равновесия между жидкой фазой и находящейся в большом избытке твердой фазой WC [47]. При охлаждении образца после окончания спекания, в соответствии с диаграммой состояния следует ожидать сначала выделения из жидкой фазы избыточных кристаллов фазы WC, а затем кристаллизации двойной эвтектики Y+WC [15].

Состав Ŷ-фазы оказывает различное влияние на прочность твердых сплавов, различающихся содержанием кобальта. Прочность твердых сплавов с содержанием до 15% Со повышается при высоком содержании углерода в пределах двухфазной области, а прочность высококобальтовых сплавов наоборот, снижалась. Для сплавов, близких по содержанию кобальта (ВК4, ВК6 и ВК8), состав «связки» оказывает на износостойкость большее влияние, чем ее количество [45, 48]. Отметим ещё раз работу Страумала и Коняшина [52], в которой для высококобальтовых твердых сплавов удалось обеспечить высокие механические свойства за счет выделения когерентных частиц в кобальтовой «связке». Это обстоятельство еще раз указывает на важность регулирования содержания углерода для обеспечения стабильности свойств сплавов.

Коэффициент теплового расширения кобальта составляет 14,2·10⁻⁶ град, что в 3 раза больше, чем у карбида вольфрама. Это является причиной высоких остаточных напряжений в спеченных твердых сплавах, в значительной степени определяющих эксплуатационные свойства металлорежущего инструмента, изготовленного этих сплавов [37]. Часто это приводит к необходимости разработки методик контроля внутренних напряжений в твердых сплавах, а также создания различных методов управления внутренними напряжениями в поверхностных слоях образцов твердых сплавов.

Дислокационная структура ГПУ кобальта и его сплавов изучена достаточно полно. В то же время имеется только одна работа, в которой с помощью дифракционной микроскопии удалось наблюдать дислокационную структуру ГЦК кобальтовой фазы в твердых сплавах. Было отмечено большое количество дефектов упаковки к кобальтовой связке, что хорошо согласуется с низким значением Y и свидетельствует о возможности действия наряду со скольжением второго механизма пластической деформации – двойникования [132].

Многие свойства спеченных твердых сплавов определяются не только их фазовым составом и параметрами микроструктуры, но и дефектами – макроскопической и микроскопической пористостью, микротрещинами и др. [15, 37, 134]. На практике в спеченных изделиях имеются поры различной формы и

57

величины. Появление мелких пор обусловлено как особенностями уплотнения пористых заготовок в процессе спекания, так и попаданием посторонних примесей до мокрого размола смесей. Крупные же поры образуются главным образом в результате непропрессовки изделий при использовании чрезмерно «жестких» гранул смеси и попадания в молотые смеси крупных частиц. Еще одной причиной пористости является повышенное содержание кислорода при избытке в смеси свободного углерода. Происходит газовыделение в результате химических процессов (восстановления окислов, взаимодействия углерода с атмосферой печи и др.). Стоит отметить, что с увеличением пористости механические свойства твердых сплавов понижаются [15].

Как уже отмечалось выше, добавка кобальта приводит к повышению трещиностойкости, но к снижению прочности, твердости и допустимой температуры эксплуатации твердых сплавов. В связи с этим внимание исследователей сосредоточено, в том числе, и на решении задачи разработки твердых сплавов с предельно малым содержанием кобальта. В промышленных твердых сплавов минимальное содержание кобальта в большинстве случаев ограничено концентраций Звес.%, но многими исследовательскими группами продолжаются работы по разработке сверхнизкокобальтовых твердых сплавов.

Отметим, что в литературе мало данных по спеканию сверхнизкокобальтовых твердых сплавов (в качестве исключения можно отметить работы [135-140]). Ключевая проблема здесь состоит в том, что при столь малых концентрациях кобальта весьма затруднительно даже в случае жидкофазного спекания обеспечить его равномерное распределение в структуре твердого сплава. Это не позволяет сформировать непрерывную систему межфазных границ, обеспечивающую высокие характеристики трещиностойкости и прочности на изгиб твердых сплавов. Неравномерное распределение кобальта приводит к тому, что при спекании закономерности эволюции отдельных участков структуры твердого сплава определяются локальным содержанием кобальта в этих областях. Например, в работах [135, 136, 140] было изучено влияние сверхмалых добавок кобальта на образование аномальных зерен в карбиде вольфрама, а также на механические

58

характеристики твердых сплавов, полученных методом свободного жидкофазного спекания. Показано, что в диапазоне концентраций от 0.3 до 0.8 вес.%Со в структуре образцов присутствовали аномальные зерна, образование которых было обусловлено анизотропным смачиванием расплавом кобальта плоскостей зерен WC (0001). Отмечено, что из-за нехватки кобальта не все границы карбидов были окружены γ-фазой и аномальный рост зерен WC происходил преимущественно в тех областях, где формировались границы зерен между частицами карбидов. Li и др. в работе [135] показали, что при свободном жидкофазном спекании твердых сплавов с увеличением содержания кобальта от 0.3 до 0.8 вес.% повышается плотность, размер зерен, а также возрастает объемная доля округлых зерен карбида вольфрама (Рисунок 1.16).



Рисунок 1.16 – Микроструктура твердого сплава WC-0.5вес.%Со, спеченного при 2000°С в течение 1 часа [135]

По мнению авторов [135, 136], это происходит из-за увеличения интенсивности роста частиц карбидов путем растворения-переосаждения при повышении концентрации кобальта. Результаты работ [135, 136] частично перекликаются в данными работы [141], в которой было установлено, что чем больше содержание кобальта в составе твердых сплавов (от 10 до 50об.%Со), тем больше вероятность образования аномальных зерен в структуре твердых сплавов полученных методом жидкофазного спекания. В работе [142] показано, что с уменьшением содержания кобальта от 10 до 2 вес.% происходит смещение температуры начала усадки в область больших температур, при этом процесс уплотнения при твердофазном спекании контролируется двумя механизмами: (i) ростом зерен карбида вольфрама и их перераспределением, и (ii) вязким течением легкоплавкой металлической фазы. Очевидно, что в случае твердофазного спекания ситуация оказывается еще более сложной, поскольку интенсивность вязкого течения кобальта по поверхности частиц карбида вольфрама будет заметно ниже [143].

<u>1.3.4 Влияние добавок оксида алюминия</u>

Мелкозернистые керамики на основе карбида вольфрама обладают высокой (Hv) превышающей ГПа, И твердостью по Виккерсу 30 повышенной трещиностойкостью (K_{IC}), превышающей 4-5 МПа·м^{1/2}. Указанная совокупность характеристик обеспечивает возможность применения данных материалов в станкостроении, ДЛЯ изготовления керамического режущего инструмента, чистовой обработки предназначенного для конструкционных материалов. Отметим, что отсутствие в составе керамики легкоплавкой металлической фазы (кобальта в твердых сплавах WC-Co), позволяет применять данные материалы при более высоких температурах, а в случае станкостроения – проводить резание при более высоких скоростях обработки.

Спекание карбида вольфрама до теоретической плотности затруднено, из-за чего в структуре керамики присутствуют микропоры, являющиеся источниками зарождения микротрещин. Введение дисперсных частиц в карбид вольфрама позволит повысить его прочность и трещиностойкость, а также позволяет регулировать коэффициент трения, являющийся важной характеристикой износостойкости керамики [128]. Низкая температура плавления металла и возможность карбонизации и окисления делают выбор карбидов переходных металлов (TiC [144, 145], TaC [146] и SiC [147, 148]) и оксидов металлов (Al₂O₃ [149], ZrO₂ [150], Y₂O₃ [89, 151] и La₂O₃ [152]) более благоприятным для адаптации процесса спекания керамик на основе карбида вольфрама.

Благодаря своим превосходным свойствам, таким как низкая плотность, хорошая термическая и химическая устойчивость, высокая твердость и высокая температура плавления, оксид алюминия (Al_2O_3) широко используется в промышленности [153]. Кроме того, цена Al_2O_3 ниже, чем цена кобальта Со и многих других оксидов металлов, таких как ZrO_2 и MgO. Более того, Al_2O_3 имеет более низкую температуру плавления по сравнению с ZrO_2 и MgO, что способствует снижению температуры спекания композитов WC- Al_2O_3 за счет образования жидкой фазы. Таким образом, Al_2O_3 может быть экономичным и подходящим кандидатом для замены Со в матрице WC [154-158].

Первые отечественные работы по получению композитов WC-Co с добавкой частиц оксидов были не слишком успешны (см., например, [159]), что существенно ограничило интерес отечественных исследователей к данной группе материалов. Результаты, полученные иностранными научными группами, были более убедительными.

В работе [91] Чжэн (Zheng) и другие исследовали кинетику уплотнения композита WC-Al₂O₃. Для чистого WC процесс уплотнения начинался при температуре ~1140°C и заканчивался при температуре ~1880°C. При добавлении 3вес.%Al₂O₃ температура начала спекания снижалась до ~ 930°C, а температура окончания усадки до ~ 1770°C. Очевидно, что добавление Al₂O₃ значительно облегчило процесс спекания, сместив зависимость плотности порошковой прессовки от температуры нагрева в область меньших температур. Данный эффект обусловлен более низкой температурой плавления Al₂O₃ (около 2050°C) по сравнению с WC (около 2785°C), что хорошо согласуется с результатами исследований группы Ox (Oh) с соавторами [160]. Коллектив Ку (Qu) с соавторами в своей работе [161] изготовил высокоплотные композиты WC-(10, 20, 30, 40, 50)об%Al₂O₃ методом горячего прессования, показав, что относительная плотность

композитов увеличивается с увеличением содержания Al₂O₃ в составе исходных порошков. Кроме того, авторы [161] продемонстрировали, что добавление Al₂O₃ также эффективно подавляет аномальный рост зерен карбида вольфрама.

1.3.5 Влияние добавок оксида циркония

Благодаря таким своим свойствам как высокая химическая стабильность до температуры ~1400°С, низкая пластичность при повышенных температурах, высокая коррозионная стойкость, а также возможность повышения прочности за счет трансформационного упрочнения, оксид циркония (ZrO₂) привлекает все больше внимания в качестве замены кобальта в составе твердых сплавов [90, 162].

Во многих исследованиях [163-165] было показано, что частицы ZrO₂ облегчают уплотнение карбида вольфрама за счет снижения начальной и конечной температур спекания. Исследования Басу (Basu) и других [166] показали, что для улучшения механических характеристик керамик на основе карбида вольфрама целесообразно использовать частицы тетрагонального оксида циркония, стабилизированные частицами оксида иттрия. Как было показано в [90], уплотнение чистого WC началось при температуре около ~1050°C и заканчивалось при температуре ~1790°С. При добавлении частиц ZrO₂, стабилизированных 3%Y₂O₃, начало уплотнения порошков WC снизилось до ~850°C, а усадка закончилась при температуре ~1600°С. При добавлении 10%ZrO₂ температура начала процесса уплотнения снизилась до ~ 740°С, а температура окончания процесса уплотнения составляла ~1530°С. Кроме того, в процессе охлаждения образцов WC-ZrO₂ наблюдалась бимодальная форма зёрен, а максимум скорости усадки появлялся при температуре около 1050-1100°С, что свидетельствует о трансформации частиц m-ZrO₂ в исходном порошке ZrO₂ с уменьшением объема (3-5%) и их перегруппировке. Авторы предположили, что добавление ZrO₂ снижает энергию активации диффузии атомов карбида вольфрама, что приводит к улучшению спекаемости керамики [90].

В своей работе Бисвас (Biswas) и другие [167] исследовали особенности спекания керамик WC-ZrO₂, где в качестве добавки использовались наноразмерные

частицы оксида циркония. Используя технологию ЭИПС при температуре 1300°С и выдержки в течение 5 мин авторам [167] удалось получить высокоплотные образцы керамик WC-6вес.%ZrO₂. Было установлено, что температура спекания, необходимая для достижения высокой плотности керамики, значительно снижалась при увеличении содержания наночастиц ZrO₂. Характерные температуры спекания WC-ZrO₂ оказались ниже (1300°С), чем температуры спекания керамик стандартных твердых сплавов WC-Co (1400°C) [168]. Это, по мнению авторов [167], указывает на то, что нано-ZrO₂ является хорошей альтернативой кобальту в качестве добавки для улучшения спекаемости керамик на основе карбида вольфрама. При спекании керамик WC-ZrO2 наноразмерные частицы ZrO2 увеличивают объемную долю межфазной области благодаря своей более высокой удельной площади поверхности по сравнению с частицами карбида вольфрама. Это, по мнению авторов [169], может приводить к ускорения массопереноса, так как увеличивается вклад зернограничной диффузии в скорость уплотнения керамики, а интенсивность зернограничной диффузии намного больше по сравнению с диффузией в кристаллической решетке.

Особенностью оксида циркония с тетрагональной кристаллической решеткой (t-ZrO₂) также является эффект трансформационного упрочнения, заключающийся в формировании сжимающих внутренних напряжений при деформационностимулированной перестройке тетрагональной кристаллической решетки в моноклинную. Данный эффект может приводить к повышению трещиностойкости фазы оксида циркония (более 10 МПа·м^{1/2}) и, тем самым, существует вероятность повышения трещиностойкость всей керамики на основе карбида вольфрама.

<u>1.3.6 Влияние добавок карбида кремния и карбида циркония</u>

Благодаря высокой твердости (выше 20 ГПа) и высоким значением модуля Юнга (440 ГПа), карбид кремния является перспективной добавкой для повышения свойств керамик на основе карбида вольфрама. Более того, цена карбида кремния значительно ниже по сравнению с ценой карбида вольфрама. Стоит отметить, что карбид кремния позволяется существенно улучшить спекаемость керамик на основе карбида вольфрама. Было показано, что при добавлении порошка SiC в виде сферических частиц и в виде волокон в карбид вольфрама наблюдается заметное снижение температуры начала и окончания спекания [170-172].

Рядом авторов было доказано, что частицы карбида кремния являются хорошими упрочняющими включениями в качестве частиц второй фазы для многих керамик, включая карбид вольфрама WC [171, 172]. Например, Нино (Nino) и др. [171] получали плотные керамики WC-SiC с использованием методов горячего прессования. Как показано на Рисунке 1.17а, в процессе горячего прессования при температуре спекания 1600°С чистый карбид вольфрама не достигал высокой плотности, которая обеспечивалась лишь при температуре ~1800°С. Однако, при добавлении от 2 до 10моль%SiC в виде сферических наночастиц были достигнуты высокие (до ~98%) значения относительной плотности керамик WC-SiC при температуре 1750°С.



Рисунок 1.17 – Зависимость абсолютной и относительной плотности керамик WC-SiC от содержания карбида кремния в виде сферических частиц (а) в виде волокон (б) [172]

Как показано на Рисунке 1.176, керамики WC-SiC, содержащие 3-5о6% SiC в виде волокон, были полностью спечены при 1650°C, в то время как плотность чистого карбида вольфрама WC при данных температурах ещё мала. Это позволяет предположить, что частицы SiC являются эффективными добавками для снижения температуры спекания WC [172]. Стоит отметить, что с увеличением концентрации

волокон карбида кремния до 10об.% относительная плотность керамик WC-SiC постепенно снижалась (Рисунок 1.17б). Для достижения высокой плотности композитов WC-30об.% SiC_{волокна} потребовалось достижения высоких температур нагрева ~1750°C. Таким образом, частицы SiC оказывают положительное влияние на спекаемость карбида вольфрама лишь при достаточно малом содержании.

Стоит также отметить, что механизмы влияния частиц карбида кремния на спекаемость карбида вольфрама еще не до конца изучены. На данный момент композиты WC-SiC занимают лишь небольшую долю рынка и используются лишь для специализированных узконаправленных применений. Более того, исследователями отмечается, что добавление частиц SiC, как правило, приводит к аномальному росту зерен карбида вольфрама WC [170-172]; в следствие чего, для контроля микроструктуры и получения удовлетворительных физико-механических свойств к таким керамикам необходимо добавлять ингибиторы роста: ZrC [147], NbC [148], Mo₂C [173], VC [61], и Cr₃C₂ [170].

В работе [88] Рен (Ren) и др. показали, что увеличить плотность керамик можно путем внесения добавок карбида циркония ZrC в состав исходных порошков WC. Улучшение спекания было реализовано за счет того, что наноразмерные частицы карбида циркония располагались в границах зерен частиц карбида вольфрама после длительного перемешивания. При добавлении Звес.%ZrC наночастицы карбида циркония «заполняли» пространство между агломератами и зёрнами, состоящими из субмикронных частиц карбида вольфрама, которые образовывались за счет низкотемпературной перегруппировки частиц И пластической деформации зёрен WC. Данный эффект способствовал ускорению кинетики уплотнения порошковых композиций на промежуточной и финальных стадиях спекания. Однако, стоит отметить, что при увеличении содержания частиц карбида циркония в составе порошков до 9вес. И наблюдалось уменьшение плотности спеченных образцов. По мнению авторов [88], данный эффект мог быть связан с высокой склонностью нанопорошков к агломерации.

65

1.4. Обоснование и выбор направления исследований

Как уже отмечалось выше, наиболее перспективным методом консолидации порошков карбида вольфрама является технология ЭИПС, представляющая собой метод высокоскоростного горячего прессования [67, 174-188]. Благодаря высокой скорости нагрева, которая реализована за счет пропускания миллисекундных импульсов тока, и возможности приложения давления, технология ЭИПС позволяет изготавливать образцы карбида вольфрама с близкой к теоретической плотностью и высокими физико-механическими свойствами [62, 66, 71, 27, 130].

Большие перспективы имеет технология плазмохимического синтеза нанопорошков тугоплавких карбидов [31, 189-191], позволяющая эффективно управлять гранулометрическим и фазовым составом, а также содержанием углерода в нанопорошках карбида вольфрама. Плазмохимические нанопорошки карбида вольфрама имеют структуру «ядро – оболочка», в которой ядро из монокарбида вольфрама α-WC окружено нанотолщинными графитоподобными слоями пиролитического углерода [64], на поверхности которых адсорбируется кислород. Как показано в [34, 192], методом ЭИПС из плазмохимических нанопорошков возможно получение образцов с высокой плотностью, однородной УМЗ структурой, с высокой твердостью и трещиностойкостью. Несмотря на весьма большие перспективы новых технологий, приемлемый для практического применения в качестве режущего инструмента уровень трещиностойкости в керамиках на основе WC еще не достигнут, хотя и работы по созданию образцов МРИ с использованием технологии ЭИПС продолжаются весьма активно (см. [32-35, 193, 194]).

1.4.1 Плазмохимический синтез нанопорошков карбида вольфрама

В качестве объектов исследования в настоящей диссертационной работе выступают нанопорошки карбида вольфрама, полученные методом двухстадийного плазмохимического синтеза в ИМЕТ РАН (г. Москва). Схема установки для плазмохимического синтеза, имеющей статус уникальной научной установки (УНУ), приведена на Рисунке 1.18. Конструкция установки и технологический процесс плазмохимического синтеза нанопорошков карбида вольфрама защищены патентами RU 2349424 C1 «Способ получения порошков на основе карбида вольфрама» [195] и RU 2311225 C1 «Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков» [196].



Рисунок 1.18 – Экспериментальная плазмохимическая установка ИМЕТ РАН [195]

Нанопорошки карбида вольфрама WC получаются из сырья WO₃ в двухстадийном процессе, включающем плазмохимический синтез ультрадисперсной системы вольфрам-углерод W-C, которая включает в себя, кроме монокарбида вольфрама, большое число примесных фаз (W₂C, W, WO₂, WO₃, WC₁. _x) и последующий низкотемпературный печной синтез в среде водорода из этих порошков однофазного монокарбида вольфрама со средним размером частиц 30-80 нм. Печной синтез проводится в водороде, в условиях присутствия избыточного графита, который предварительно вводится в синтезированную на первом этапе шихту путем перемешивания. Для получения твердых сплавов WC-Co на частицы WC из раствора осаждается кобальт, получаемый восстановлением из солей.

Отличительной чертой технологии плазмохимического синтеза является возможность перевода сырья в газообразное состояние и обеспечение протекания химических реакций за времена порядка $10^{-1} - 10^{-3}$ с. Большая скорость охлаждения

образовавшихся зародышей позволяет ограничить их рост и обеспечить необходимые условия для формирования однородной и стабильного наноразмера частиц WC [189-191, 197-201]

Технология синтеза нанопорошка композиции W-C в плазмохимической установке основана на взаимодействии дисперсного сырья (WO₃) с плазменной струей газа-реагента (H₂) в присутствии газа-карбидизатора (CH₄).

Порошок трехокиси вольфрама WO₃ подается транспортирующим газом вместе с углеводородом в плазменную струю. В объеме реактора происходит испарение и химическое превращение исходного сырья с последующей конденсацией и осаждением частиц целевого продукта на стенках реактора и элементах аппарата фильтрации. После удаления с рабочих поверхностей, порошок собирается в приемных бункерах целевого продукта.

Полученные нанопорошки, по данным физико-химического анализа, состоят из смеси W, W₂C, β -WC (WC_{1-x}), α -WC, C с преобладанием фаз W, W₂C, β -WC при содержании общего углерода 5-8 масс.%. Удельная поверхность может регулироваться в пределах 15-50 м²/г. Содержание кислорода в переработанных порошках обычно составляет не более 0.2-0.4% масс.

однофазного монокарбида а-WC Нанопорошок синтезируется при термообработке в среде водорода (печном синтезе) многофазной высокодисперсной системы W-C-O (см. [202]). Температура начала синтеза монокарбида вольфрама составляет 850-950°С. Синтез проходит за счет диффузии углерода внутрь частиц через газовую фазу. Кислород, присутствующий в нанопорошках как в виде адсорбированного, так и в виде оксидов вольфрама, выводиться из порошка при термической обработке в атмосфере водорода при температурах до 800°С. Рост среднего размера частиц происходит линейно с увеличением температуры достигает уровня 100 нм при температуре выше 1200°С и протекает одновременно с процессом образования фазы монокарбида. В качестве примера на Рисунке 1.19 результаты исследований плазмохимических представлены нанопорошков монокарбида вольфрама.



Рисунок 1.19 – Изображение нанопорошка карбида вольфрама, полученного методом плазмохимического синтеза, и его рентгеновская дифрактограмма [195]

Для получения шихты WC-Co используется метод введения кобальта в нанопорошки карбида химико-металлургическим методом, принцип которого состоит в осаждении из раствора на наночастицы карбида WC соли кобальта с последующим восстановлением водородом [31]. Такая технология «введения» кобальта дает возможность получения составов с содержанием кобальта от минимального – 0,1 до 25% по массе.

На Рисунке 1.20 в качестве примера представлены фотографии порошки карбида вольфрама с удельной поверхностью 6-8 м²/г и композиции WC-Co с содержанием кобальта 8 и 10 масс% Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что количество фазы W₂C, присутствие которой приводит к снижению твердости и трещиностойкости, в образцах весьма незначительно.

Полученные методом плазмохимического синтеза в ИМЕТ РАН нанопорошки WC имеют существенно более низкую насыпную массу, чем стандартные. Для составов с содержанием от 6 до 10% кобальта и удельной поверхностью также от 6 до 10 м²/г насыпная плотность составляет 1,7-2 г/см³. Такое низкое значение не позволяет получить высокую плотность прессовки для спекания твердого сплава. Отметим также, что шаровой размол приводит к улучшению технологических свойств порошка (Рисунок 1.21), поэтому данная операция далее будет применяться по умолчанию по отношению ко всем

синтезированным нанопорошкам карбида вольфрама (в качестве финальной операции изготовления нанопорошка).



Рисунок 1.20 – Фото поверхности излома прессовок нанопорошков WC с различной площадью удельной поверхности: а) $S_{yg} = 6 \text{ m}^2/\Gamma$, б) $S_{yg} = 12 \text{ m}^2/\Gamma$ [31]



Рисунок 1.21 – Зависимость плотности прессовки от давления прессования для порошков WC–10%Со до и после шарового размола [31]

Сравнение количественных показателей порошков, получаемых плазмохимическим методом с порошками полученными другими методами приведено в Таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Сравнение порошков WC полученных различными методами [31	[]
--	----

	Плазмохимический	Rapid	Spray Conversion	Газофазное	Механохимический
	синтез	Carbothermal	Process	науглероживание	синтез
		Reduction		вольфрама	
Средний размер частиц	30-80 нм	200-800 нм	20-50 нм	~200 нм	100-150 нм
Однородность распределения по размерам	Высокая	Высокая	Высокая	Средняя	Низкая
Недостаток технологии	-	Невозможность получения порошков менее 200 нм	Невозможность промышленного масштабирования	Невозможность получения порошков менее 200 нм	Неоднородность фазового и химического состава

Использование совокупности технологий плазмохимического синтеза и соосаждения из раствора позволяет избежать недостатков, присущих ряду традиционных технологий порошковой металлургии, например, технологии планетарного (шарового) размола, непременным «атрибутом» которой является намол примесей в полидисперность частиц, измельчаемый порошок OT используемых мелющих тел, образования массивных конгломератов измельченных частиц вследствие их «холодной сварки (припекания)» при высокоэнергетической механоактивации, сложность обеспечения однородного нанесения кобальта на поверхность частиц карбида вольфрама (кобальт в данной процедуре приходится вносить в качестве отдельных частици, как следствие, независимо решать задачио его равномерном распределении В исходной шихте, последующем диспергировании при высокоэнергетической механоактивации и диффузионном карбида перераспределении по поверхности частиц вольфрама при высокотемпературном нагреве.

Таким образом использование технологии плазмохимического синтеза порошков WC для производства наноструктурированных материалов с повышенными физико-механическими свойствами является наиболее перспективным.

1.4.2 Электроимпульсное плазменное спекание порошковых материалов

Метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) – новый метод консолидации порошковых материалов, который, как уже отмечалось выше, представляет собой одну из разновидностей метода высокоскоростного горячего прессования [16, 203-206]. Эта технология особенно эффективна для быстрого получения высокоплотных материалов из нано- и ультрамелкозернистых порошков керамик и металлов с высокими физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками [174-188].

Техническая реализация технологии ЭИПС, представленная на Рисунке 1.22 основана на использовании прямого нагрева порошковых материалов путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока представлена [16].

72
Для этого спекаемый порошок засыпают в токопроводящую пресс-форму и помещают между плунжерами пресса, которые также являются и электродами, с одновременным приложением механического давления. Высокие скорости нагрева, до нескольких сотен °С/мин, и применимость к широкому спектру материалов, являются одними из основных преимуществ такого метода спекания над традиционными методами консолидации порошка. Высокие скорости нагрева позволяют минимизировать рост зерен и создают условия для получения керамик с малым размером зерен, а в случае карбида вольфрама – дополнительные условия для минимизации образования нежелательных частиц W_2C или η -фазы. Это позволяет исследователю в процессе высокоскоростного спекания мелкозернистой керамики «включать» механизмы уплотнения, связанные с границами зерен, при традиционном спекании практически не реализующиеся вследствие интенсивного роста зерен, приводящего к формированию крупнозернистой структуры, а также управлять выбором доминирующего механизма спекания или пластического течения за счет высокоскоростного нагрева до выбранного интервала температур.

В соответствии с [207], считается, что технология ЭИПС основана на следующих физических принципах. При пропускании импульсов постоянного тока между частицами порошка проскакивает искра большой мощности, что приводит к локальному разогреву в зоне контакта двух частиц, что приводит к активизации процессов диффузии и пластической деформации в зоне контакта. При этом температура частиц остается еще невысокой. Такой подход часто используется для интерпретации эффекта ускорения спекания металлических порошков при ЭИПС [208], но некоторыми исследователями данный подход используется и при описании спекания керамических материалов [209].

Другие исследователи приводят доказательства несостоятельности этой физической модели ЭИПС, например, указывая на высокое сопротивление токопроводящей меди в порошковом состоянии. В работе [210] указано на невозможность протекания электрического тока через порошок, и тем более, на формирование искры между частицами порошка. На невозможность реализации

«искровых» и «плазменных» эффектов при спекании керамик сообщается также в [66].

Таким образом, к настоящему времени большинством исследователей считается общепринятым, что эффекта «Spark plasma» на поздних этапах ЭИПС нет¹, а технология по сути является горячим прессованием, но имеет оригинальные современные конструкторские решения, которые отличают эту технологию от классического горячего прессования. К числу таких особенностей технологии ЭИПС относятся: высокоточный контроль процесса высокоскоростного разогрева, управляемая гидравлическая система приложения давления, а также высокий уровень автоматизированности современных систем для ЭИПС, которые оснащены эффективной системой обратной связи, пирометрами для контроля температуры, встроенными дилатометрами для контроля усадки и скорости усадки порошков в он-лайн режиме. Современные системы для ЭИПС позволяют непосредственно в процессе нагрева изменять все значимые параметры технологического процесса (скорость нагрева, температуру и время спекания, величину приложенного давления, скорость охлаждения, реализовывать ступенчатые режимы спекания и др.). Это делает метод ЭИПС крайне эффективным способом для управления параметрами микроструктуры керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

¹ Автор диссертации осознает неудачность терминов «искровое» и «плазменное» по отношению к данному процессу спекания, но к настоящему моменту этот дословный перевод оригинального термина «Spark Plasma Sintering» - «искровое плазменное спекание» или «спекание в искровой плазме» - прочно закрепился в отечественной научной литературе и используется практическими всеми учеными (см., например, [17, 32-34])).



Рисунок 1.22 – Схематическое изображение установки для электроимпульсного спекания [206]

ЭИПС материалов осуществляется в пресс-формах из графита, т.к. графит является хорошим проводником и сохраняет свою прочность даже при высоких температурах в вакууме или инертной среде. В ряде случаев, для повышения плотности прилегания образца к стенке графитовой пресс-формы, исследователи используют графитовую бумагу (фольгу). Для защиты спекаемого материала от загрязнения углеродом на графит наносят защитное покрытие, например, нитрид бора [211], или используют пресс-формы из других материалов (там, где это возможно или оправдано) [212]. Следует отметить, что эффект интенсивной диффузии углерода в поверхностные слои металлических и керамических образцов при ЭИПС достаточно хорошо известен и подробно описан во многих работах (см., например, [213-216]).

Загрязнение графитом порошка и, впоследствии, спеченной керамики, в определенных случаях может существенно сказываться на физико-механических характеристиках образцов керамик и твердых сплавов. В случае карбида вольфрама этот процесс может иметь положительную и отрицательную составляющую. С

одной стороны, обогащение углеродом поверхностных слоев образцов карбида вольфрама или твердого сплава WC-Co позволяет минимизировать процесс образования нежелательных фаз - W₂C для чистого карбида вольфрама и η-фазы в твердых сплавах WC-Co (см. [217]). С другой стороны, попадание микрочастиц углерода с пресс-формы в порошок при начальном прессовании или интенсивная диффузия частиц углерода в поверхностные слои карбида вольфрама при повышенных температурах может приводит к аномальному росту зёрен и заметному ухудшению физико-механических характеристик керамик. Поэтому к неконтролируемому изменению (повышению) концентрации углерода В поверхностных слоях образцов карбида вольфрама следует относиться с осторожностью.

Выделение тепловой энергии при ЭИПС происходит за счет пропускания тока. Очевидно, что схема протекания электрического тока через пресс-форму для материала из диэлектриков и проводников будет различной, даже при плотном материале ток потечет через проводник. Пока порошковая прессовка обладает высоким удельным электросопротивлением, ток течет только через графитовую пресс-форму. Порошковая прессовка разогревается за счет теплопроводности от пресс-формы по всей поверхности и только на финальной стадии спекания для порошков проводников возможен процесс протекания электрического тока через объем спеченного образца. Обладая сопоставимым электросопротивлением с графитом, материал станет источником Джоулевого тепла и начнет разогревать сам себя.

Проблеме исследования и моделирования тепловых полей при ЭИПС посвящено большое число работ [218-221] и практически все авторы сходятся на том, что высокоскоростной нагрев при ЭИПС сопровождается неравномерным распределением температуры в образце [222, 223]. Отметим, что в ряде случаев это может приводить к неоднородности плотности и физико-механических свойств в спекаемых образцах [224].

Использование больших токов (до 5000А) и коротких импульсов (длительность импульса 3,3 мс) позволяет осуществлять разогрев графитовых

пресс-форм с высокими скоростями (до 2500°С/мин в ручном режиме) и достигать заданных температур за короткое время.

Как уже было показано выше (см. п 1.3), возможности технологии ЭИПС позволяют получать образцы УМЗ керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама с повышенными физико-механическими свойствами. Следует отметить, что в современные промышленные системы для ЭИПС представляют собой высокопроизводительные автоматизированные комплексы [225], использование которых позволяет существенно повысить технологичность процесса изготовления керамических материалов.

Обобщая все выше сказанное, наиболее перспективным способом решения поставленных задач, является объединение уникальных возможностей двух технологий – технологии плазмохимического синтеза нанопорошков и технологии их высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания.

Для изготовления сверхнизкокобальтовых твердых сплавов наиболее является дополнение возможностей технологий ЭИПС перспективным И плазмохимического синтеза, возможностями химико-металлургического метода, позволяющегося на поверхность плазмохимических наночастиц карбида вольфрама наносить ультратонкие слои кобальта [31]. По нашему мнению, одновременное применение данных технологий позволит успешно решить задачу создания сверхнизкокобальтовых твердых сплавов, которые будут сочетать в себе высокую твердость карбида вольфрама и высокую трещиностойкость твердых сплавов WC-Co, получаемых методом жидкофазного спекания. Разработка УМЗ твердых сплавов с одновременно повышенной твердостью, прочностью на изгиб, трещиностойкостью и износостойкостью позволит в перспективе подойти к решению задачи создания режущего инструмента, предназначенного для работы в широком интервале термосиловых условий резания. Кроме этого, керамики и твердые сплавы с повышенными физико-механическими свойствами могут найти свое применение для изготовления изделий, эффективно работающих в условиях ударно-волнового нагружения (см, например, [226-230]).

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выступали:

- нанопорошки карбида вольфрама с различным содержанием кислорода и углерода (графита);

- нанопорошки WC-Co с различным содержанием кобальта и углерода (графита);

- нанопорошки карбида вольфрама с добавкой частиц оксидов (Al₂O₃, ZrO₂), карбидов (SiC) и графита.

Нанопорошки монокарбида α-WC были получены в ИМЕТ РАН методом плазмохимического синтеза с последующим восстановительным отжигом в водороде при различных температурах (1000°C, 1 ч для нанопорошков №3 и ~1050°C, 3 ч для нанопорошков №4). Более низкая температура восстановительного отжига способствовала наличию в составе нанопорошка №3 частиц вольфрама α-W. В качестве объектов сравнения использовались промышленные микронные порошки монокарбида вольфрама α-WC производства ООО «Кировоградский завод твердых сплавов» (Россия), имеющие средний размер частиц по Фишеру равный 3 мкм (порошок №1) и 0.8 мкм (порошок №2). Характеристики порошков представлены в Таблице 3.1.

Для получения твердых сплавов WC-Co к нанопорошку WC методом осаждения из спиртового раствора солей CoCl₂·6H₂O добавляли 0.3, 0.6 и 1 вес.% Co. Осаждение солей проводилось в условиях активного перемешивания, при температуре 100°C. Полученные порошки WC-Co последовательно подвергались отжигу в водородной печи Nabertherm RS 120/750/13 при температурах 300°C (1 ч) и 700°C (3 ч). Для уменьшения интенсивности образования частиц η-фазы к нанопорошкам WC-Co добавляли 0.3 и 0.5вес.% графита.

Для получения дисперсно-упрочненных керамик в нанопорошок α-WC добавляли 1, 3, 5 вес.%β-SiC (Alfa Aesar, Германия), α-Al₂O₃ (Nanoe, Франция) и t-ZrO₂-3%Y₂O₃ (Nanoe, Франция). Средний размер исходных частиц порошков SiC

составлял 45-55 нм, порошков α-Al₂O₃ и t-ZrO₂-3%Y₂O₃ – 200 нм. В изопропиловый спирт добавлялось необходимое количество (1, 3, 5%) порошков β -SiC, α -Al₂O₃ и t-ZrO₂-3%Y₂O₃ и полученная суспензия подвергалась ультразвуковой обработке (УЗО) в течение 5 мин. Далее в суспензию добавлялось нанопорошок WC и дополнительный объем изопропилового спирта. После этого суспензия подвергалась УЗО в течение 10 мин при комнатной температуре и перемешивалась в планетарной мельнице Pulverisette 6 со скоростью 150 об/мин в течение 6 ч. Для предотвращения избыточного нагрева осуществлялись перерывы 1 мин/ч, с одновременным изменением направления вращения. Полученная суспензия высушивалась в вакуумном шкафу Binder при температуре 50°С и давлении 100 мбар в течение 2 ч. К нанопорошкам WC+SiC и WC+Al₂O₃ добавляли графит путем перемешивания в планетарной мельнице Pulverisette 6, в среде изопропилового спирта, в течение 6 ч со скоростью 150 об/мин с перерывом 1 мин/ч и сменой направления вращения.

Для уменьшения намола при перемешивании порошков использовались размольные стаканы и мелящие шары (Ø 1.6 мм) изготовленные из твердого сплава WC-Co. Для уменьшения степени агломерированности порошки подвергались двухстадийной УЗО с использованием гомогенизатора Hielscher UP200Ht.

Средний начальный размер частиц порошков (R_{BET})² рассчитывался исходя из данных по площади удельной поверхности (S_{ya}), измеренной методом BET с помощью анализатора TriStar 3000 (Micrometrics): $R_{BET} = 6/(\rho_{th} \cdot S_{ya})$, где $\rho_{th} = 15.77$ г/см³ – теоретическая плотность монокарбида вольфрама. Концентрация кислорода и углерода измерялась с помощью прибора CS-600 Leco.

ЭИПС образцов диаметром 12 мм и высотой h = 3-6 мм проводилось при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625 (Рисунок 2.1). Сборка пресс-форм осуществлялась за счет последовательного выполнения следующих действий:

1. Накручивание графитовой бумаги толщиной 0.2 мм на два пуансона с одинаковыми допусками на размер. Для обеспечения наилучшего контакта между

² средневзвешенный объемно-поверхностный диаметр Соултера D_[3,2]

матрицей и пуансонами необходимо выполнить два полных оборота бумаги вокруг пуансонов.

2. Вставка получившейся скрутки из пуансонов и графитовой бумаги в заранее подготовленную матрицу нужного диаметра. Вставлять пуансоны с графитовой бумагой нужно делая плавные повороты против стороны намотки, для того чтобы не повредить графитовую бумагу, так как она может порваться.

3. Для изоляции пуансонов от материалов, которые при спекании диффузионно свариваются с графитом, применяют графитовые прокладки из графитовой бумаги. Для размещения графитовых прокладок сперва необходимо удалить верхний пуансон из матрицы и положить нижнюю прокладку на поверхность нижнего пуансона.

4. Засыпка необходимого количества порошка на графитовую прокладку, находящуюся внутри матрицы, и размещение верхней прокладки и пуансона на порошок.

5. Установка пресс-формы с порошком на гидравлический пресс. Начальная подпрессовка спекаемого порошка.

 Установка пресс-формы с подпрессованным порошком в установку электроимпульсного плазменного спекания. Фокусировка пирометра на поверхности графитовой пресс-формы.

Далее образцы спекались в вакууме (2-5 Па), в режиме непрерывного нагрева до температуры окончания усадки (Режим I) и в режиме изотермической выдержки при различных температурах, соответствующих стадии интенсивной усадки (Режим II). Режимы спекания подробно описаны в главах 3-6 диссертации. Температура измерялась радиационным пирометром марки Chino IR-AHS2, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы, в которую помещались спекаемые нанопорошки. Точность определения температуры составляла ±20°C. С использованием дилатометра Futaba Pulscale SMM151A, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625, измерялась эффективная усадка порошков L_{eff}. Для учета вклада термического расширения пресс-формы (L₀)

производился эксперимент по нагреву пустых пресс-форм. Истинная усадка (L) определялась по формуле: $L(T) = L_{eff}(T) - L_0(T)$.



Рисунок 2.1 – Установка электроимпульсного плазменного спекания Dr. Sinter model SPS-625

Исследования микроструктуры керамик проводились на растровых микроскопах (PЭM) Jeol JSM-6490 И Tescan Vega электронных 2 С энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350, а также с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Jeol JEM-2100F.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α, шаг сканирования 0.04°, время экспозиции в точке 2 с). Качественный фазовый анализ проводился в программе «Diffrac.EVA». Количественный анализ проводился методом Ритвельда. Точность определения содержания доли фаз составляла ~0.2%. Расчет параметра элементарной ячейки (*a*) α-WC проводился по методу Ритвельда с моделированием полученных дифрактограмм в программе «Topas». Исходные параметры обнаруженных в образцах фаз были взяты из cif-файлов банка ICSD.

Аттестация твердости по Виккерсу (Hv) образцов проводилась при помощи автоматизированного твердомера Qness A60+ по измерению длин диагоналей отпечатка алмазной пирамидки (индентора) на полированной поверхности образца согласно ГОСТ 2999-75. Нагрузка на индентор составляла 10 кг.

Трещиностойкость (K_{IC}) определяется на основе длины радиальных трещин от отпечатка индентора Виккерса. Значения K_{IC} [МПа·м^{1/2}] рассчитывается по методу Палмквиста:

$$K_{\rm IC} = 0.016 \frac{P}{c^{3/2}} \sqrt{E/H_{\nu}}$$
(2.1)

где P – нагрузка на индентор, гр; c – среднее расстояние от центра отпечатка до конца самой длинной трещины, м; Е – модуль упругости материала, ГПа. При расчете K_{IC} модуль упругости керамик принят равным Е = 710 ГПа. Средняя погрешность определения Hv и K_{IC} составляла \pm 0.2 ГПа и \pm 0.2 МПа·м^{1/2}, соответственно. Характер распространения вершины микротрещины по поверхности образца исследовался с помощью металлографического микроскопа Leica IM DRM и растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490.

Плотность образцов (р) измерена методом гидростатического взвешивания при помощи весов Sartorius CPA 225D. При расчетах относительной плотности (ρ/ρ_{th}) теоретическая плотность чистого WC принята равной $\rho_{th} = 15.77$ г/см³, теоретическая плотность фаз W₂C - 17.15 г/см³, Co – 8.9 г/см³, Al₂O₃ – 4 г/см³, ZrO₂ - 5.68 г/см³, SiC – 3.21 г/см³. Погрешность определения относительной плотности ρ/ρ_{th} составляла ±0.2%, абсолютной плотности – 0.05 г/см³.

Шлифовка и полировка поверхности образцов проводилась с помощью шлифовальной установки Struers Secotom-10.

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

3.1 Постановка задачи

В настоящее время твердые сплавы на основе карбида вольфрама являются одним из часто применяемых материалов в станкостроительной отрасли, которая предъявляет все более высокие требования к физико-механическим свойствами и эксплуатационными характеристикам (прочности, твердости, трещиностойкости и износостойкости) металлорежущего инструмента.

Вместе с тем следует отметить, что хотя применение легкоплавкой металлической связующей фазы позволяет обеспечить повышение трещиностойкости и прочности на изгиб, оно неминуемо приводит к снижению твердости карбида вольфрама, а также к снижению максимальных допустимых температур в зоне резания, что накладывает существенные ограничения на скорость резания. Это обстоятельство обуславливает попытки разработать новую группу конструкционных керамик на основе чистого карбида вольфрама для керамического металлорежущего инструмента, предназначенного для чистовой и получистовой обработки вязких конструкционных материалов.

Анализ литературных данных показывает, что одним из перспективных способов получения керамик является технология высокоскоростного электроимпульсного («искрового») плазменного спекания (ЭИПС). УМЗ керамики, полученные методом ЭИПС, обладают одновременно высокой плотностью, повышенной прочностью, твердостью и трещиностойкостью. Более того, учеными были продемонстрирована эффективность совместного использования технологии ЭИПС и технологии плазмохимического синтеза нанопорошков.

Одной из особенностей плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама является повышенная концентрация кислорода, адсорбированного на поверхности наночастиц, количество которого монотонно растет при увеличении времени хранения. Кроме этого, в ряде случаев, на поверхности частиц монокарбида вольфрама возможно наличие нанотолщинных слоев оксидов. Процесс взаимодействия кислорода с кристаллической решеткой α-WC может приводить к обезуглероживанию поверхностного слоя наночастиц при спекании и, как следствие, к образованию нежелательных фаз в образцах карбида вольфрама и твердых сплавов на его основе. Этот фактор, с практической точки зрения, может накладывать существенное ограничение на допустимое время хранения плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама.

Большое внимание исследователей уделяется изучению влияния размера зерна на кинетику спекания карбида вольфрама. В было показано, что уменьшение начального размера частиц приводит к снижению оптимальной температуры спекания с одновременным повышением интенсивности спекания порошков. Установлено, что при спекании нанопорошков карбида вольфрама появляется эффект аномального роста зерен, который приводит к снижению механических свойств керамик. Причиной аномального роста зерен в монокарбиде вольфрама может быть наличие в составе порошков свободного углерода, который добавляется для снижения интенсивности образования карбида W₂C, отрицательно влияющего на механические свойства. Вместе с тем, некоторыми авторами высказываются предположения о том, что появление аномального роста зерен в карбиде вольфрама имеет более сложный характер и может быть вызвано другими факторами, например, присутствием частиц вольфрама.

Целью работы является исследование особенностей высокоскоростного спекания нанопорошков карбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода, а также установление влияния исходного размера частиц порошков карбида вольфрама на свойства керамик, полученных методом плазмохимического синтеза, а также исследование их структуры и физико-механических свойств.

3.2 Описание результатов

3.2.1 Исследование влияния размера частиц

В качестве объекта исследования выступали порошки карбида вольфрама с различным начальным размером частиц (Таблица 3.1). Нанопорошки WC №3 и №4 отличались режимами отжига в водороде и, как следствие, имели разную

концентрацию кислорода. Порошок №3 с повышенной концентрацией кислорода содержал 1вес.% α-W. В качестве объектов сравнения выступали промышленные порошки α-WC со средним размером частиц по Фишеру 0.8 мкм (№2) и 3 мкм (№1). Характеристики порошков представлены в Таблица 3.1.

			№ 1	№ 2	№3	N <u>o</u> 4	
Н	омер порошка		Промыц	іленный	Плазмохимический		
			поро	шок	поро	шок	
	Х	Сарактерио	стики порог	шков	I		
Удельная	поверхность S _{BF}	ET, M^2/Γ	0.13	0.48	4.04	4.05	
	R ₀ , нм		3000	800	95	95	
L'a muna am		aa 9/)	0.12+0.1	0.25±0.0	0.4 + 0.02	0.2+0.01	
Количест	во кислорода (в	ec. 70)	0.12 ± 0.1	2	0.4 ± 0.02	0.3±0.01	
Колинос		a $\theta(\lambda)$	6 12 10 01	6.14±0.0	6.22 ± 0.2	6.31±0.1	
Количес	тво углерода (ве	C. 70)	0.13 ± 0.01	1	0.32 ± 0.2		
Р ерупц т		98	98	99	100		
Пороци		W ₂ C	2	2	-	-	
пороши	ЮВ, ОО. 70	α-W	-	-	1	-	
		Характери	стики кера	мик	I		
Темпера	тура спекания Т	S, °C	1690	1620	1480	1550	
LΠ	іотность, г/см ³		15.14	15.168	15.582	15.642	
Относит	ельная плотност	гь, %	96	96.16	98.81	99.2	
	Поверхностны	й а-WC	100	100	100	96	
РФА	слой	W ₂ C	-	-	-	4	
РФА керамик, %	Центральный	α-WC	97.1	96.3	100	96.6	
	слой	W ₂ C	2.9	3.7	-	3.4	
Размер	Поверхностни	ый слой	4.5	10-34	2-7	0.16	
зерна, мкм	Центральны	й слой	3	0.9	3	0.15	

Таблица 3.1 – Характеристики керамик на основе карбида вольфрама

Ну, ГПа	Поверхностный слой	14.6 ± 0.5	13.5 ± 0.6	15.7 ± 0.7	28.8± 0.8			
110, 1114	Центральный слой	22.0 ± 0.2	24.0 ± 0.3	15.1 ± 0.4	29.2± 0.5			
K _{IC} ,	Поверхностный слой	10.5±0.2	7.6 ± 0.4	6.5 ± 0.4	4.8± 0.2			
МПа \cdot м $^{1/2}$	Центральный слой	4.5 ± 0.3	4.2 ± 0.1	7 ± 0.3	5.3±0.2			
	Энергия ан	стивации ЭИПС						
Стадия II	: Q _{s2} , kT _m (кДж/моль)	12 (305)	9 (230)	9 (230)	9 (230)			
Подста	Іодстадия III-1: Q _{s3(1)} , kT _m (кДж/моль)		15 (380)	15 (380)	14 (355)			
Подста	дия III-2: <i>Q</i> _{s3(2)} , kT _m (кДж/моль)	7 (180)	7 (180)	7 (180)	6 (155)			

На Рисунке 3.1 представлены изображения промышленных порошков №1 и №2, соответственно. Средний размер частиц WC определенный методом РЭМ близок к среднему размеру частиц по Фишеру. Агломератов в порошках №1 и №2 не наблюдается. Средний размер частиц α-WC в нанопорошках №3, 4 составляет ~95 нм, нанопорошки однородны по гранулометрическому составу. В нанопорошке №4 присутствуют агломераты размером ~2-10 мкм.



Рисунок 3.1 – Изображение порошков №1 (а), №2 (б), №3 (в). РЭМ

Результаты исследований методом ПЭМ показывают, что несколько наночастиц α-WC объединены в одну, более крупную субмикронную частицу (Рисунок 3.2а). На поверхности агломерированных частиц α-WC видны тонкие

аморфные слои, которые, вероятно, являются оксидом вольфрама (Рисунок 3.2б), наличие которого приводит к повышенной агломерированности нанопорошков WC. В некоторых наночастицах присутствуют двойники (Рисунок 3.2а).



Рисунок 3.2 – ПЭМ-изображения плазмохимических нанопорошков №3

Обобщение результатов РФА, представленных на Рисунке 3.3, показывает, что в составе исходных композиций промышленных порошков №1 и №2 присутствуют гексагональный карбид вольфрама α -WC и гексагональная фаза низшего карбида вольфрама W₂C³. Массовая доля частиц W₂C составляет ~2%. Параметр кристаллической решетки (*a*) монокарбида вольфрама в порошках №1 и №2 составляет 2.9062 Å и 2.9064 Å, соответственно, что достаточно близко к табличной величине *a* = 2.9060 Å [1, 15]. Параметры рентгеновских пиков (интенсивность, уширение) для порошков №1 и №2 достаточно близки друг к другу.

Обобщение результатов РФА для плазмохимических порошков №3 и №4 (Рисунок 3.3) показывает, что в их составе присутствует монокарбид вольфрама α -WC; параметр *а* элементарной ячейки α -WC составляет *a* = 2.9057 Å. В нанопорошке №3 присутствует ~1% α -W – как видно из Рисунка 3.3 на дифрактограмме нанопорошка №3 отчетливо виден рентгеновский пик (100) α -W

³ На пределе обнаружения в некоторых пробах порошка №2 был обнаружен пик β-WC, но его интенсивность незначительно превышала уровень фона, и встречался в пробах он достаточно редко.

при угле дифракции 2 Θ ~40.28°, а также низкоинтенсивный пик (100) α -W при 2 Θ ~ 58.04°. На рентгенограммах нанопорошков №3 и №4 наблюдается уширение пиков чистого карбида вольфрама, которые частично перекрываются друг с другом в области больших углов дифракции. Средний размер частиц α -WC (размер областей когерентного рассеяния R_{XRD}), рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера ($R_{XRD} = K \cdot \lambda / \beta_{0.5} \cdot \cos \Theta$, гдеК = 0.9 – постоянная Шеррера, $\beta_{0.5}$ – ширина рентгеновского максимума на полувысоте) для пика (101) α -WC, составляет ~18 нм, что несколько меньше, чем средний размер частиц определенных методом ВЕТ. Это позволяет предположить, что в процессе восстановительного отжига в водороде произошло подспекание (коагуляция) нескольких наночастиц в одну частицу бо́льшего размера. Данное предположение хорошо соответствует результатам электронно-микроскопических исследований (Рисунок 3.2).



Рисунок 3.3 – Дифрактограммы порошков карбида вольфрама. Номера у дифрактограмм соответствуют номерам порошков в Таблице 3.1

Спекание керамик проводилось при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625. Образцы спекались в вакууме (2-5 Па) в режиме непрерывного нагрева (Режим I) и в режиме изотермической выдержки (Режим II). При спекании по Режиму I образцы нагревались со скоростью 50°С/мин до температуры спекания T_s с последующим охлаждением в свободном режиме. Выдержка при температуре T_s отсутствовала. Величина приложенной нагрузки составляла 70 МПа. Температура измерялась радиационным пирометром, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы. Точность определения температуры составляла $\pm 20^{\circ}$ C. С помощью дилатометра входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625 фиксировалась зависимость усадки и скорости усадки от температуры.

При спекании по Режиму II изотермические выдержки длительностью 60 мин проводились при трех температурах, соответствующих стадии интенсивной усадки в режиме непрерывного нагрева. Спекание проводилось при давлении 70 МПа. Скорость нагрева до температуры изотермической выдержки составляла 25°С/мин. В процессе спекания контролировалась зависимость усадки (L) и скорости усадки (S) от времени выдержки при заданной температуре.

На Рисунке 3.4 представлены зависимости усадки L и скорости усадки S порошков от температуры нагрева с постоянной скоростью 50 °С/мин. Видно, что характер усадки L(T) для микронных порошков №1 и №2 имеет классический трехстадийный характер: незначительное уплотнение при низких температурах нагрева (Стадия I), интенсивная усадка в области средних температур (Стадия II) и Стадия III в области высоких температур нагрева, на которой интенсивность усадки вновь уменьшается. Анализ представленных зависимостей L(T) показывает, что с уменьшением начального размера частиц R₀ наблюдается увеличение усадки порошков, а сам процесс интенсивного уплотнения сдвигается в область меньших температур нагрева. Как видно из Рисунка 3.4а, максимум усадки для порошка №1 (R₀ = 3 мкм) наблюдается при температуре 1520 °С (максимальная скорость усадки S_{max} = $6.8 \cdot 10^{-3}$ мм/с), в то время как для порошка №2 с начальным размером частиц R₀ = 0.8 мкм максимум усадки наблюдается при T = 1460 °C (S_{max} = $9 \cdot 10^{-3}$ мм/с). Температура перехода от Стадии I к Стадии II, определенная по зависимостям S(T), составляет 1080-1150 и 960 °С для порошков №1 и №2, соответственно.

Кинетика уплотнения нанопорошков имеет трехстадийный характер и аналогична кинетике уплотнения микронных порошков карбида вольфрама №1 и №2. Стоит отметить, что максимальная величина усадки нанопорошков (L_{max}~7 мм)

значительно превосходит значение усадки микронных и субмикронных порошков (L_{max} ~ 3-4 мм), при заданной начальной массе прессовки (~7.5 г). Стоит отметить, что уплотнение нанопорошков №3 с добавкой частиц вольфрама завершается при меньших температурах (~1480 °C) по сравнению с оптимальной температурой спекания нанопорошка №4, полностью состоящего из монокарбида вольфрама. Максимальная скорость усадки (S_{max} ~ 17.4·10⁻³мм/с) для нанопорошка α -WC + 1%W достигается при температуре 1225-1250 °C и заметно превышает максимальные скорости усадки для промышленных порошков №1 и №2.

Зависимости L(T) и S(T) для нанопорошка монокарбида вольфрама №4 имеют более сложный характер. Как видно из Рисунка 3.4а, на зависимости L(T) в 1100-1200 температур нагрева °C наблюдается перегиб, интервале сопровождающийся снижением скорости усадки нанопорошка на зависимости S(T) (Рисунок 3.4б). При дальнейшем увеличении температуры спекания скорость достигает усадки вновь возрастает И своего максимального значения $(S_{max} = 12.4 \cdot 10^{-3} \text{ мм/c})$ при температуре 1390 °C.



Рисунок 3.4 – Зависимость усадки L (а) и скорости усадки S (б) от температуры нагрева (Т) при ЭИПС порошков №1-4.

Относительная плотность керамик, спеченных из порошков №1 и №2 составила 96.0% и 96.18%, соответственно (Таблица 3.1). Более высокая плотность

керамики №2 косвенно подтверждает факт ускоренного спекания более мелкодисперсного порошка. Относительная плотность керамик, спеченных из нанопорошков №3 и№4 составила 99.0% и 99.12%, соответственно (Таблица 3.1). Видно, что плотность керамик из нанопорошков выше на ~3%, чем плотность образцов, спеченных из микронных и субмикронных порошков.

На Рисунке 3.5 представлены результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры керамик, спеченных из порошков №1 и №2. Видно, что поверхностный слой керамики, полученной методом ЭИПС в режиме непрерывного нагрева до температуры T = 1690 °C из порошка №1 с начальным размером частиц $R_0 = 3$ мкм имеет более однородную структуру - средний размер зерен составляет ~4.5 мкм (Рисунок 3.5а, в). Поверхностный слой образца керамики, полученной методом ЭИПС в режиме непрерывного нагрева до температуры 1620°С из порошка №2 (R₀ = 0.8 мкм) имеет неоднородную микроструктуру - на шлифе видны аномально крупные зерна, средний размер которых составляет ~34 мкм (Рисунок 3.56, г). Отметим, что на шлифе поверхностного слоя образца №1 видны крупные микронные поры (Рисунок 3.5а), практически отсутствующие в структуре поверхностного слоя образца №2. Таким образом можно сделать вывод, что спекание порошка с более мелким зерном происходит более интенсивно, но сопровождается аномальным ростом зерен. Интересно отметить, что столь быстрый рост зерен в керамике №2 не приводит к образованию крупных пор, хотя обычно полагается, что именно быстрая миграция границ зерен является причиной снижения скорости усадки и появления остаточной пористости [129].

Анализ микроструктуры центральных слоев керамик после удаления поверхностного слоя глубиной 300 мкм показывает, что аномальный рост зерен отсутствует - керамики имеют однородную микроструктуру, а по границам зерен располагаются достаточно крупные субмикронные поры (Рисунок 3.5). Средний размер зерна в центральном слоев керамик, спеченных из порошков №1 составляет d~3 мкм, а керамик, спеченных из порошка №2 – d = 0.8 мкм. Таким образом,

средний размер зерна в центральной части спеченных образцов практически не отличается от начального размера частиц.



Рисунок 3.5 – Микроструктура поверхностного (а, б) и центрального (в, г) слоев керамик №1 (а, в) и №2 (б, г) спеченных в режиме непрерывного нагрева. РЭМ

На Рисунке 3.6 представлены фотографии микроструктуры поверхностного слоя керамик, спеченных в режиме непрерывного нагрева из порошков №3 и №4. Из анализа представленных данных видно, что наличие частиц вольфрама в нанопорошке №3 приводит к появлению в микроструктуре спеченной керамики крупных вытянутых зерен, ширина которых составляет ~ 2-3 мкм, а длина ~ 7-8 мкм. Отметим также, что в структуре керамики №3 видны крупные микронные поры, располагающиеся преимущественно в объеме зерен (Рисунок 3.6а, в). Керамика №4, спеченная из нанопорошка монокарбида вольфрама, имеет равномерную УМЗ структуру поверхностного слоя со средним размером ~0.16 мкм

и единичными микронными вытянутыми зернами. Методом РЭМ крупные поры в структуре керамики №4 были не обнаружены (Рисунок 3.6 б, г).

Результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры керамик после удаления поверхностного слоя толщиной 300 мкм показали, что в структуре центрального слоя керамик спеченных из нанопорошка α-WC+1%W присутствуют достаточно вытянутые крупные зерна. Субмикронные поры расположены достаточно равномерно на поверхности шлифа (Рисунок 3.6а, в). В структуре керамики спеченной из нанопорошка монокарбида вольфрама встречаются единичные субмикронные вытянутые зерна (Рисунок 3.6б, г); крупные поры не обнаружены.



Рисунок 3.6 – Микроструктура поверхностного (а, б) и центрального (в, г) слоев керамик №3 (а, в) и №4 (б, г) спеченных в режиме непрерывного нагрева. РЭМ

Рентгенофазовый анализ поверхностного слоя спеченных образцов №1 и №2 (Рисунок 3.7) показал, что в составе керамик присутствует только гексагональный

 α -WC⁴. Параметры элементарной ячейки *(a)* керамик, спеченных ИЗ промышленных порошков №1 и №2 равняются 2.9064 Å и 2.9062 Å. соответственно, и близки к аналогичным значениям для порошков, из которых были Рисунке получены данные керамики. Анализ представленных на 3.7 дифрактограмм показывает, что в центральных слоях образцов керамик, спеченных в режиме непрерывного нагрева, присутствует фаза W₂C. Массовая доля частиц W₂C для керамик №1 и №2 составляет 2.9% и 3.7%, соответственно.

Рентгенофазовый анализ керамик, спеченных из порошков №3 и №4 показал, что В составе поверхностных слоев спеченной керамики <u>№</u>4, кроме гексагонального монокарбида вольфрама α-WC, присутствуют частицы фазы α-W₂C (Рисунок 3.7). На рентгенограмме поверхностного слоя керамики №3 отсутствуют рентгеновские пики, соответствующие фазе W₂C. Параметры элементарной ячейки керамик, спеченных из нанопорошков №3 и №4 одинаковы и составили a = 2.9057 Å. что сопоставимо с параметром элементарной ячейки нанопорошков. Сравнение дифрактограмм порошков и керамик показывает, что интенсивность пиков α-WC в спеченных керамиках намного больше, а их уширение рентгеновских пиков намного меньше, чем в исходных нанопорошках. Это, по нашему мнению, косвенно свидетельствует о протекании процессов роста зерен при спекании. Из представленных на Рисунке 3.7 дифрактограмм видно, что в центральной области керамики, спеченной из нанопорошка N_{23} (α -WC + 1%W), массовая доля частиц фазы W₂C очень мала (около 0.5%); в керамике полученной методом ЭИПС из нанопорошка №4 массовая доля частиц W₂C составляет ~3.4%.

⁴ Отсутствие фазы W_2C , первоначально присутствовавшей в порошке (Рисунок 3.3), в поверхностном слое керамик связано, очевидно, с диффузией углерода из графитовой прессформы в поверхностные слои керамики. Это приводит к насыщению углеродом тонкого поверхностного слоя и, как следствие, к протеканию реакции восстановления карбида W_2C до монокарбида α -WC.



Рисунок 3.7 – Результаты РФА керамик №1-4, полученных ЭИПС в режиме непрерывного нагрева: поверхностный слой (черные линии); центральный слой (красные линии)

Результаты исследований твердости и трещиностойкости для керамик, спеченных в режиме непрерывного нагрева представлены в Таблице 3.1. Видно, что твердость поверхностных слоев керамик, спеченных из мелкодисперсных порошков №1 и №2, составляет 14.6 и 13.5 ГПа, соответственно. Трещиностойкость поверхностных слоев керамик №1 и №2 составила 10.5 и 7.6 МПа·м^{1/2}, соответственно. Твердость центрального слоя керамик, спеченных из порошков №1 и №2 составляет 22 и 24 ГПа, соответственно, а трещиностойкость - 4.2-4.5 МПа·м^{1/2}. Таким образом можно констатировать, что поверхностный слой керамик имеет более высокую трещиностойкость, но меньшую твердость. Результаты исследований твердости и трещиностойкость и центрального слоев образцов спеченных из плазмохимических нанопорошков практически не отличаются друг от друга: для керамики №3 твердость поверхностного и центрального слоев составляет 15.7 ГПа и 15.1 ГПа, соответственно, а для керамики №4 – 28.8 ГПа и 29.2 ГПа, соответственно. Трещиностойкость поверхностного и центрального слоев керамик №3 и №4 составляет 6.5-7 МПа·м^{1/2} и 4.8-5.3 МПа·м^{1/2}, соответственно. Низкая твердость образцов керамики №3 обусловлена, как видно из Рисунка 3.6, интенсивным ростом зерен, приводящим к формированию неоднородной крупнозернистой структуры.

Эксперименты по спеканию В режиме изотермической выдержки проводились на субмикронном порошке $N_{2}2$ с начальным размером частиц $R_{0} = 0.8$ мкм. Изотермические усадки проводились при температурах 1200, 1250 и 1300 °С, соответствующих стадии интенсивной усадки порошка (Рисунок 3.4). На Рисунке 3.8 представлены зависимости усадки от времени выдержки L(t) при различных температурах, которые имеют двухстадийный характер – стадия быстрого изменения усадки в области малых времен выдержки и стационарная стадия при повышенных временах выдержки, на которой характер зависимости L(t) близок к линейному. Анализ представленных зависимостей показывает, что с увеличением температуры выдержки наблюдается повышение усадки порошков, а также увеличение скорости усадки, которая может быть определена по углу наклона линейного участка зависимости L(t). Плотность керамик после 60-минутной изотермической выдержки при температурах 1200, 1250 и 1300 °C составила 63, 68.5 и 79.5%, соответственно. Обобщение результатов РФА показывает, что в поверхностном слое керамики с увеличением температуры изотермической выдержки уменьшается доля фазы низшего карбида вольфрама W₂C. Массовая доля частиц W₂C в составе спеченных при температурах 1200, 1250 и 1300 °C керамик составила 2.5, 2.3 и 0%, соответственно. В то же время, на дифрактограммах, полученных после удаления поверхностного слоя глубиной 300 мкм, отчетливо видны пики, соответствующие фазе W₂C. Массовая доля частиц W₂C в центральном слое керамики после 1-часовой изотермической выдержки составила 0.8-2.3% и оказалась слабо зависящей от температуры изотермической выдержки. Так же как и в исходных порошках, на пределе обнаружения видны пики β-WC, точную массовую долю которых определить невозможно из-за малой интенсивности рентгеновских пиков.

На Рисунке 3.8 представлены зависимости усадки L(t) от времени выдержки при различных температурах для плазмохимического нанопорошка α-WC+1%W (порошок №3). Изотермические выдержки длительностью 60 мин проводились при температурах 1000, 1050 и 1100 °C, соответствующих области интенсивной усадки (Рисунок 3.8). Также, как и для микронного порошка, зависимость L(t) имеет двухстадийный характер: быстрое уплотнение в области малых времен выдержки до достижения необходимой температуры выдержки и стационарная стадия, на которой зависимость усадки от времени носит линейный характер. Из анализа представленных зависимостей видно, что с увеличением температуры изотермической выдержки наблюдается увеличение усадки и скорости усадки нанопорошка №3. С увеличением температуры изотермической выдержки от 1000 до 1050 и 1100 °С происходит увеличение плотности спеченных образцов от 50 до 55 и 60%, соответственно. Обобщение результатов РФА показывает, что после изотермической выдержки поверхностные слои спеченных керамик на 100% состоят из фазы гексагонального α-WC, а в центральной части образцов обнаруживается металлический вольфрам α-W и фаза W₂C. С увеличением температуры изотермической выдержки от 1000 °C до 1050 °C массовая доля частиц вольфрама уменьшается от 1.7-1.8% до 0.8%, а массовая доля частиц W₂C повышается от величины менее 0.2% до 0.4%⁵. Образец, спеченный в режиме изотермической выдержки при температуре 1100 °С полностью состоит из монокарбида вольфрама α-WC.

⁵ На дифрактограмме образца спеченного при 1050 °C присутствует достаточно надежно фиксируемый пик W_2C (2 $\Theta \approx 39.5^\circ$ - самый интенсивный для фазы W_2C), интенсивность которого явно превышает интенсивность фона и может быть зафиксирована используемым программным обеспечением. На дифрактограмме образца спеченного при температуре 1000 °C этот пик практически не превышает уровень фона.



Рисунок 3.8 – Зависимость усадки от времени изотермической выдержки субмикронного порошка №2 и нанопорошка №3 при разных температурах

3.2.2 Спекание нанопорошков с повышенным содержанием кислорода

В качестве объекта исследования выступали три группы нанопорошков, отличающиеся концентрацией углерода и кислорода, а также фазовым составом синтезированных порошков. Характеристики исследуемых порошков представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Объекты исследования – нанопорошки карбида вольфрама, полученные методом плазмохимического синтеза

Группа	Ma	Фа	зовый сос	тав порс	ошков, об	С,	О,	S _{BET} ,	R0,	
	JNO	a-WC	W ₂ C	α-W	Оксиды WO _x		вес.%	вес.%	M^2/Γ	HM
	серии				WO ₂	WO ₃				
	1	100	-	-	-	-	6.26	1.30	7.98	47
Ι	2	100	-	-	-	-	6.14	1.57	7.98	47
	3	100	-	-	-	-	6.08	1.57	8.32	46
	4	~99	менее 1	-	-	-	6.22	1.31	10.45	36
II	5	~99	менее 1	-	-	-	6.08	1.32	8.53	44
	6	~99	менее 1	-	-	-	6.05	1.26	8.86	43

	7	70.6	2.3	3.3	6.2	17.6	5.34	4.35	(*)	(*)
	8	70.2	3.5	4.3	6.7	15.3	5.28	4.20	(*)	(*)
III	9	73.2	3.6	2.1	6.6	14.5	5.24	4.82	(*)	(*)
	10	79.4	2.4	0.8	5.2	12.2	5.18	5.17	(*)	(*)
	11	70.6	3.8	4.9	4.6	16.1	5.03	4.76	(*)	(*)

^(*) из-за наличия в составе композиций Группы III порошков с различным начальным размером частиц, средняя величина удельной плотности не имеет физического смысла

В первую группу относятся нанопорошки монокарбида вольфрама с различным содержанием углерода (6.08-6.26 вес.%), во вторую группу – нанопорошки с малым содержанием частиц W₂C и с различным содержанием углерода (6.05-6.22 вес.%), а в третью – нанопорошки с большим содержанием оксидов и повышенной концентрацией кислорода, в которых кроме частиц W₂C присутствуют частицы α-W и частицы оксидов. Средний размер частиц нанопорошков монокарбида вольфрама составляет менее 50 нм. Дифрактограммы и электронно-микроскопические изображения синтезированных нанопорошков представлены на Рисунках 3.9 и 3.10, соответственно. Как видно из Рисунка 3.10, нанопорошки Групп I и II достаточно однородны по своему гранулометрическому составу. Встречающиеся в структуре агломераты размером 50-100 мкм (Рисунок 3.10) легко разрушались при предварительном прессовании в пресс-форме.





Рисунок 3.9 – Рентгенограммы нанопорошков карбида вольфрама: (а) группа №I; (б) группа II; (в) группа III

(б)

15 SE





Рисунок 3.10 – Нанопорошки карбида вольфрама группы I (серия №1) при различных увеличениях. РЭМ

Кривые спекания L(T) нанопорошков приведены на Рисунке 3.11а. Исходные зависимости усадки L(T) пересчитывались в кривые уплотнения ρ (T) с помощью процедуры, описанной в [16, 70]. Рассчитанные зависимости уплотнения ρ (T), более удобные для анализа, приведены на Рисунке 3.116. Как видно из Рисунка 3.116, при высокоскоростном нагреве наблюдается два различных характера уплотнения нанопорошков карбида вольфрама — кривые уплотнения для нанопорошков Групп I и II достаточно близки друг к другу, в то время как зависимости ρ (T) для нанопорошков с повышенным содержанием оксидов имеют более сложный характер, обусловленный, очевидно, многостадийным характером припекания друг к другу различных порошков, а также многостадийным характером протекающих при спекании химических реакций в системе W-C-O.



Рисунок 3.11 – Температурные кривые усадки нанопорошков: (а) исходные зависимости усадки от температуры нагрева L(T); (б) зависимости уплотнения от температуры ρ(T)

Анализ результаты РФА образцов спеченных при различных температурах (Рисунок 3.12) показывает, что при нагреве нанопорошков Группы III (серия №7) до 900 °С происходит преобразование оксида WO₃ в WO₂ без существенного изменения суммарной массовой доли оксидов в спекаемой композиции (~24-25%) и массовой доли монокарбида вольфрама (~74%). При нагреве до 1000 °С массовая доля оксидов вольфрама в образцах становится меньше предела обнаружения

методом РФА, а содержание доля вольфрама α -W резко увеличивается до ~61-62% с одновременным снижением массовой доли монокарбида вольфрама до ~41%. Дальнейший нагрев до 1500 °C приводит к снижению содержания доли монокарбида вольфрама и α -W до ~32% и ~2%, соответственно, и повышению массовой доли фазы W₂C до ~66 % (Рисунок 3.12). Отметим, что при температурах 1100 °C и 1200 °C, соответствующих температурам изменения угла наклона зависимостей ρ (T) на стадии интенсивной усадки (Стадия II), массовая доля частиц вольфрама достаточно велика и составляет 61.5% и 23.7%, соответственно (Рисунок 3.12).



Рисунок 3.12 – Рентгенограммы образцов керамики №7, спеченной при различных температурах.

Стадия интенсивной усадки для нанопорошков групп I и II заканчивается при температурах ~1400-1420 °C, температура окончания стадии активной усадки для нанопорошков группы III лежит в интервале от 1220 °C до ~1300 °C (Рисунок 3.11а).

Фазовый состав, плотность, параметры микроструктуры и физикомеханические свойства спеченных образцов карбида вольфрама приведены в Таблицах 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 – Характеристики структуры и свойств спеченных образцов карбида вольфрама.

Группа	N⁰	Фазовый состав керамик, об.%				Плот	ность	d,	Η _ν ,	K _{IC(min)} ,
	серии	α-WC	W ₂ C	α-W	Оксид	ρ,	ρ/ρ_{th} ,	МКМ	ГПа	МПа \cdot м $^{1/2}$
					вольфрама	г/см ³	%			
	1	94.7	5.3	-	-	15.54	98.09	0.17	29.9	5.3
Ι	2	95.0	5.0	-	-	15.47	97.64	0.18	30.3	5.1
	3	88.6	11.4	-	-	15.41	96.74	0.24	30.5	5.5
	4	91.4	8.6	-	-	15.67	98.61	0.16	30.2	4.1
II	5	89.7	10.3	-	-	15.64	98.28	0.23	30.5	6.5
	6	91.7	8.3	-	-	15.65	98.51	0.21	29.9	6.1
	7	32.0	66.1	1.9	-	16.56	98.86	1.5	22.9	4.9
	8	19.9	78.2	1.9	-	16.58	97.99	1.8	21.3	3.9
III	9	24.7	71.4	3.9	-	16.53	97.84	1.2	21.8	4.9
	10	16.1	82.3	1.6	-	16.58	97.73	2.4	21.2	5.2
	11	15.3	81.3	3.4	-	16.79	98.69	1.7	21.8	6.5

Таблица 3.4 – Характеристики структуры и свойств спеченных образцов карбида вольфрама.

		Фазо	овый сос	тав	ρ/ρ_{th} ,	d,	Энергия активации спекания, kT _m				
руппа	е серии	керамик, об.%			%	МКМ	Стадия	$\mathrm{III}\left(Q_{s3}\right)$			
Ι	Ä	α-WC	W_2C	α-W			II-1	II-2	III-1	III-2	

	1	95.0	5.0	-	98.09	0.17	2.2		12.5	9.4
Ι	2	94.7	5.3	-	97.64	0.24	2	.3	11.7	8.7
	3	88.6	11.4	-	96.74	0.18	2.6		10.3	6.7
	4	91.4	8.6	-	98.61	0.16	2.1		11.5-12.7	8.4
II	5	89.7	10.3	-	98.28	0.23	2	.3	10.9	7.5
	6	91.7	8.3	-	98.51	0.21	2.0		11.4	7.2
	7	32.0	66.1	1.9	98.86	1.5	2.4 ^(*)	3.5(**)	-	5.7
	8	19.9	78.2	1.9	97.99	1.8	2.6 ^(*)	4.2 ^(**)	-	7.0
III	9	24.7	71.4	3.9	97.84	1.2	3.9 ^(*)	5.8 ^(**)	-	5.0
	10	16.1	82.3	1.6	97.73	2.4	6.5 ^(*)	7.0 ^(**)	-	5.7
	11	15.3	81.3	3.4	98.69	1.7	3.8(*)	4.7 ^(**)	-	6.0

^(*) При расчетах величина температуры плавления материала принималась равной температуре плавления вольфрама (T_m = 3695 K)

^(**) При расчетах величина температуры плавления материала принималась равной температуре плавления карбида вольфрама W₂C (T_m = 3073 K)

Как видно из Таблицы 3.3 образцы, полученные методом ЭИПС из нанопорошков монокарбида вольфрама, характеризуются высокой относительной плотностью (96.74-98.61%) и малым – субмикронным – средним размером зерен (0.17-0.24 мкм, Рисунок 3.13а, б). Спеченные образцы керамик Группы I характеризуются высокой твердостью (более 30 ГПа) и повышенной трещиностойкостью (5.1-5.5 МПа·м^{1/2}), что позволяет рассматривать полученные материалы в качестве конструкционных керамик.



Рисунок 3.13 – Микроструктура образцов карбида вольфрама группы I, полученных методом ЭИПС: (а) серия №1; (б) серия №2; (в) серия №3. РЭМ. Крупные области аномально крупных зерен выделены пунктирными линиями

Результаты электронно-микроскопических исследований показывают, что в структуре образцов Группы I, полученных из нанопорошков с пониженным содержанием углерода и повышенным содержанием кислорода (образцы №2, 3) присутствуют аномально крупные зерна, средний размер (длина) которых может достигать 3-5 мкм (Рисунок 3.136, в). Результаты РФА показывают, что в спеченных образцах присутствуют частицы полукарбида W_2C , содержание которых варьируется от 5.0 до 11.4% (Рисунок 3.14а, Таблица 3.3). Наибольшая массовая доля частиц W₂C методом РФА обнаружена в образцах №3, спеченных с нанопорошков с повышенным содержанием кислорода (1.57 вес.%) и пониженным содержанием углерода (6.08 вес.%). Отметим, что массовая доля частиц W₂C, определенная методом РФА, с хорошей степенью точности соответствует массовой доле аномально крупных зерен в структуре спеченных образцов. Это позволяет предположить, что причиной появления частиц W₂C в карбиде вольфрама является повышенная концентрация кислорода в исходных нанопорошках – в процессе нагрева адсорбированный на поверхности нанопорошков α-WC кислород вступает в химическую реакцию с углеродом содержащимся в монокарбиде вольфрама с образованием углекислого газа (2WC + O₂ → W₂C + CO₂). Это приводит к разложению частиц монокарбида вольфрама и образованию частиц полукарбида W₂C, которые будут являться зародышами для аномально крупных зерен. Как видно из Таблицы 3.3, наиболее интенсивно этот процесс будет протекать при спекании нанопорошков, содержание углерода в которых оказывает ниже равновесной величины ($C_0 = 6.14$ вес.% [15]).



Рисунок 3.14 – Рентгенограммы образцов керамик на основе карбида вольфрама полученных методом ЭИПС: (а) группа I; (б) группа II; (в) группа III
Нанопорошки Группы II изначально содержали менее 1% частиц W₂C, но имели более низкую концентрацию кислорода при сопоставимой концентрации углерода (Таблица 3.2). По нашему мнению, более низкая концентрация кислорода в исходных нанопорошках позволяет в условиях высокоскоростного нагрева снизить интенсивность образования фазы W₂C и, как следствие, обеспечить получение высокоплотных образцов, фазовый состав и параметры микроструктуры которых близки к образцам, спеченным из нанопорошков Группы I (Таблица 3.3). В УМЗ структуре образцов №5 и №6 присутствуют аномально крупные зерна, размер которых близок к ~5 мкм; массовая доля которых близка к доле частиц W₂C рассчитанной на основании анализа результатов РФА. Остальная часть материала спеченных образцов имеет субмикронный размер зерен ~0.16-0.25 мкм. Плотность образцов керамик достаточно высока и составляет ~98% (Таблица 3.3). Следовательно, наличие фазы W₂C в исходных плазмохимических нанопорошках не препятствует получению методом ЭИПС образцов керамик на основе карбида вольфрама с УМЗ структурой, повышенной плотностью (99.14-99.30%) и, в ряде случаев, с одновременно повышенной твердостью и трещиностойкостью: в частности, образцы №5 имеют среднюю твердость по Виккерсу Hv = 30.5 ГПа при минимальной трещиностойкости по Палмквисту ~ 6.5 МПа·м^{1/2}. Полученный результат позволяет, по нашему мнению, сделать предварительный вывод, что снижение содержания кислорода в плазмохимических нанопорошках до уровня менее 1.3 вес.% является весьма эффективным способом, позволяющим при последующем применении технологии ЭИПС обеспечить получение образцов конструкционной керамики на основе карбида вольфрама – в том числе из нанопорошков с пониженной концентрацией углерода (6.05 вес.%).

Результаты РФА исследования показывают, что порошки группы III содержат оксиды вольфрама (17.4-23.8 об.%), а также частицы полукарбида W_2C и вольфрама α -W (Таблица 3.3, Рисунок 3.14в). В процессе спекания оксид вольфрама взаимодействует с монокарбидом вольфрама α -WC с образованием полукарбида по формуле $WO_2 + WC \rightarrow W_2C + CO_2$. Протекание данных химических реакций

обуславливает отсутствие частиц оксидов и наличие повышенной доли фазы W_2C в спеченных образцах карбида вольфрама. Отметим также, что массовая доля частиц вольфрама немного снижается (Таблица 3.3), что, вероятно, обусловлено протеканием химической реакции W + WC \rightarrow W₂C. Повышенная плотность спеченных образцов (плотность составляет ~16.5-16.8 г/см³), является следствием наличия в керамиках частиц W (плотность 19.3 г/см³), что косвенно подтверждает корректность результатов РФА. На Рисунке 3.15 крупные сферические частицы вольфрама отмечены стрелочками. Относительная плотность спеченных керамик варьируется от 97.73% (образец №10 с максимальной долей W₂C) до 98.86% (образец №7 с минимальной долей частиц W₂C).





Рисунок 3.15 – Микроструктура образцов карбида вольфрама группы III, полученных методом ЭИПС: (а) серия №7; (б) серия №8; (в, г) серия №11. РЭМ. Крупные области аномально крупных зерен выделены пунктирными линиями. Частицы вольфрама отмечены белыми стрелочками. Частицы W₂C образовавшиеся в процессе спекания на месте оксидов вольфрама на Рисунке 3.15г указаны черными стрелочками

Микроструктура большинства спеченных образцов неоднородная – как видно из Рисунка 3.15, на фоне микрокристаллической структуры со средним размером зерна ~2-3 мкм встречаются крупные сферические частицы, очевидно

представляющие собой частицы вольфрама и трансформировавшиеся в полукарбид W₂C частицы оксидов. На Рисунке 3.15г образовавшиеся на границах зерен микронные частицы W₂C указаны черными стрелочками. В структуре спеченных керамик встречаются области аномально крупных зерен (Рисунок 3.15б), представляющие собой, по-видимому, области фазы W₂C. Отметим, ЧТО трансформировавшиеся из оксидов микронные частицы W₂C также расположены в области аномально крупных зерен. Твердость спеченных керамик Группы III оказывается намного ниже, чем твердость образцов Групп I и II, но при этом для обеспечить некоторых образцов удается достаточно высокие значения трещиностойкости, соответствующие величине К_{1С} для образцов первых двух групп. По нашему мнению, это происходит из-за положительного влияния металлических вольфрама частиц на торможение хрупких трещин, распространяющих в керамиках.

3.2.3 Спекание нанопорошков с добавлением графита

В качестве объекта исследования выступал плазмохимический нанопорошок №4 (см. п.3.2.1), в который было добавлено путем перемешивания в планетарной мельнице 0.3 и 0.5вес.%С графита. Методика перемешивания описана в Главе 2.

Согласно результатам РФА, плазмохимические нанопорошки WC-C полностью (100%) состоят из фазы монокарбида вольфрама α -WC; пиков, соответствующих сторонним фазам (W₂C, β -WC, α -W и др.), не обнаружено (Рисунок 3.16). На дифрактограммах порошковых композиций WC + C также присутствуют только пики, соответствующие фазе α -WC (Рисунок 3.16).

Режимы ЭИПС керамик с добавкой графита описаны в Таблице 3.5.

112



Рисунок 3.16 – Результаты РФА исходных порошков (черные линии) и спеченных керамик (красные линии) с различной концентрацией графита.

С,	t,	T _s ,	$\rho/\rho_{th},$	d,	W ₂ C,	Hv,	K _{IC} ,	Энергия активации			
вес.%	МИН	°C	%	МКМ	вес.%	ГПа	МПа∙м ^{1/2}	ЭИПС			
								mQ_{sII}, kT_m	Q_{sIII}, kT_m		
								(кДж/моль)	(кДж/моль)		
0	0	1500	99.4	0.1	7.5	27.8	4.0	1.3 (33)	11 (279)		
	3		99.7	0.15		28.2	3.9				
	30		99.6	3.0		25.3	5.0				
0.3	0	1500	98.5	0.1	2.5	28.8	3.6	2 (51)	13 (330)		
	3		99.1	0.2		27.6	4.1				
	30		98.6	5.5		24.1	5.2				
0.5	0	1400	97.7	22	0	12.9	9.0	2.3 (58)	12 (304)		
	3		97.7	85		12.3	8.				
	30		97.9	200		11.7	8.5				

Таблица 3.5 – Характеристики керамик с добавкой графита

Температурные зависимости усадки L(T) порошков WC + C в процессе ЭИПС носят обычный трехстадийный характер (см. п. 3.1.2, Рисунок 3.17). Внесение 0.3%C в состав нанопорошка α -WC не привело к заметному изменению кинетики его уплотнения: Введение 0.5%C приводит к смещению кривой L(T) в область меньших температур (Рисунок 3.17); температура окончания стадии интенсивной усадки (Стадия II) уменьшается на 100°C и составляет 1400°C. При увеличении концентрации графита от 0.3 до 0.5%, наблюдается повышение максимальной усадки L_{max} от 5.9 и 6.4 мм, а максимальной скорости усадки S_{max} - от 1.5·10⁻² до 2.6·10² мм/с. Также стоит отметит, что зависимости S(T) для порошков с добавкой 0.5% графита имеют более сложный характер, чем для порошков WC и WC + 0.3%C. В случае порошков без добавления графита и с добавкой 0.3%C на кривой S(T) наблюдается два выраженных пика при 1150°C и 1375°C. При ЭИПС нанопорошков WC + 0.5%C наблюдается монотонное увеличение скорости усадки до 2.7·10⁻² мм/с при 1250 °C, а затем резкое уменьшение S до 1.3·10⁻³ мм/с при 1375 °C.



Рисунок 3.17 – Температурные кривые усадки L и скорости усадки S порошков WC с различным содержанием графита: ■ – 0%, ▲ – 0.3%, ● – 0.5%

Керамики из чистого карбида вольфрама имеют высокую относительную плотность (≥ 99.5%). Введение 0.3% и 0.5% графита снижает относительную плотность керамик до ~98.7% и до ~97.7%, соответственно (Таблица 3.5).

На Рисунке 3.18 представлены результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры керамик с различным содержанием графита. Анализ результатов исследований микроструктуры показал, что увеличение концентрации графита от 0 до 0.5% приводит к появлению аномально крупных зерен, длина которых достигает 50-100 мкм (см. также [27, 79]). Увеличение времени изотермической выдержки от 0 до 3 мин при спекании образцов WC и WC + 0.3%C приводит к незначительному увеличению среднего размера зерна на 50-100 мкм Для керамики WC и до 5.5 мкм для керамики с WC + 0.3%C (рисуок 3.18). Увеличение времени выдержки от 0 до 30 мин при спекании образцов WC + 0.3%C приводит к изотермичению размера зерна до 3 мкм для керамики WC и до 5.5 мкм для керамики с WC + 0.3%C (рисуок 3.18). Увеличение времени выдержки от 0 до 30 мин при спекании образцов WC+0.5%C приводит к увеличению размеров аномальных зерен до 200 мкм (Рисунок 3.18). Аномально крупные зерна в образцах керамики WC + 0.5%C после выдержки в течение 30 мин занимают практически всю площадь шлифа керамики (Рисунок 3.18).





Рисунок 3.18 – Микроструктура керамик WC (а, б, в) и WC + 0.5%C (г, д, е) с различным временем выдержки при T_s : 0 мин (а, г), 3 мин (б, д) и 30 мин (в, е). РЭМ

На дифрактограммах спеченных керамик WC и WC + 0.3%C присутствуют пики, соответствующие фазе W₂C (Рисунок 3.16). Содержание фазы W₂C в керамике, спеченной из нанопорошка α -WC без добавления графита, составляет ~7.5 вес.% и не зависит от времени изотермической выдержки. При увеличении концентрации графита до 0.3% наблюдается снижение доли W₂C до ~2.5%, а в керамике с 0.5% графита на дифрактограммах отсутствуют пики, соответствующие фазе W₂C.

Керамика, изготовленная из нанопорошка α -WC, характеризуется твердостью Hv = 27.8 ГПа и трещиностойкостью K_{IC} = 4 МПа·м^{1/2} (Таблица 3.5). Увеличение времени выдержки от 0 до 30 мин приводит к уменьшению твердости до 25.3 ГПа, а также к увеличению K_{IC} до 5 МПа·м^{1/2}. Введение в состав нанопорошков 0.3% графита и, как следствие, уменьшение количества W₂C, приводит к увеличению твердости до 28.8 ГПа с одновременным снижением K_{IC} до 3.6 МПа·м^{1/2}. Керамика с добавкой 0.5% графита имеет низкую твердость (Hv = 11-12 ГПа) и повышенные значения трещиностойкости K_{IC} (до 9 МПа·м^{1/2}).

3.3 Анализ результатов

3.3.1 Исследование влияния размера частиц. Анализ механизмов спекания

Обобщение результатов исследований показывает, что структура и свойства поверхностного и центрального слоев спеченных образцов отличаются. В частности, как видно из Таблицы 3.1, в центральной части образца, на расстоянии ~300 мкм от поверхности, наблюдается повышенная массовая доля частиц W₂C, которые не обнаруживаются методом РФА на поверхности спеченных керамик. Это, в частности, приводит к тому, что твердость центральной части образцов оказывается заметно выше, чем твердость поверхностного слоя.

Как показано в работе [60], медленный нагрев до температуры 800 °С и выдержка в вакууме в течение 1 ч плазмохимических нанопорошков монокарбида вольфрама приводит к его частичному распаду и образованию частиц вольфрама (21% α -W). Дальнейшее повышение температуры вакуумного отжига до 1200 °С не приводит к заметному изменению фазового состава нанопорошков, а после отжига при температуре 1400 °С наблюдается резкое снижения содержания частиц вольфрама до 2% с одновременным образованием частиц W₂C (~33%) [60]. После отжига при температуре 1400 °С содержание общего углерода в нанопорошках снизилось на ~1.5 вес.% по сравнению с исходным нанопорошком, содержащим 6.14% (концентрация свободного углерода составляла 0.18%, кислорода – 1.23%). Таким образом следует ожидать, что высокоскоростной нагрев и спекание при столь высоких температурах (1620-1690 °С для промышленных мелкодисперсных порошков и 1480-1550 °С для плазмохимических нанопорошков) должен приводить к образованию заметной массовой доли частиц W₂C.

Как уже упоминалось выше, РФА показал, что в поверхностном слое керамик спеченных при температурах 1620-1690 °С (мелкодисперсные порошки) и 1480-1550 °С (нанопорошки) отсутствуют частицы фазы W₂C, которые присутствуют в порошке (~2%) и в центральной части образцов керамик (~3%). По нашему мнению, отсутствие частиц W₂C в поверхностных слоях спеченных керамик связано, очевидно, с диффузией углерода из графитовой пресс-формы в поверхностные слои. Насыщение углеродом тонкого поверхностного слоя приводит к протеканию реакции синтеза и трансформации карбида W₂C в монокарбид α-WC [15].

Интересно отметить, что даже в центральной части спеченных керамик содержание частиц W_2C достаточно мало (~3-4%) и оказывается намного меньше, чем массовая доля частиц W_2C образующихся в процессе вакуумного отжига порошков (~33%) [60]. По нашему мнению, наиболее вероятной причиной этого является заметно меньшая концентрация кислорода в исследуемых порошках (см. Таблицу 3.1), которые, в отличие от [60], хранились в защитной атмосфере. Это минимизировало процесс распада монокарбида вольфрама и образования частиц α -W и W_2C . Второй вероятной причиной являются высокие скорости нагрева, которые позволили снизить интенсивность процесса распада монокарбида вольфрама из-за сокращения продолжительности процесса спекания.

Определим механизмы спекания порошков карбида вольфрама на стадии интенсивного уплотнения (Стадия II) и в области высоких температур, когда интенсивность усадки порошков снижается (Стадия III).

Для анализа кинетики спекания порошков на Стадии II используем модель Янга-Катлера [108, 231], описывающую начальную стадию неизотермического спекания сферических частиц в условиях одновременного протекания процессов объемной и зернограничной диффузии, а также пластической деформации:

 $\varepsilon^{2}(\partial \varepsilon/\partial t) = (2,63\gamma\Omega D_{\nu}\varepsilon/kTd^{3}) + (0,7\gamma\Omega bD_{b}/kTd^{4}) + (Ap\varepsilon^{2}D/kT),$ (3.1) где ε – относительная усадка порошка, t – время спекания, γ - свободная энергия поверхности, D_v - коэффициент объемной диффузии, D_b - коэффициент зернограничной диффузии, d – размер зерна, p – давление, D – коэффициент диффузии при пластической деформации. В соответствии с [231], угол наклона зависимости ln(T $\partial \varepsilon/\partial T$) – T_m/T, где T_m – температура плавления WC, соответствует эффективной энергии активации спекания mQ_{s2} , где m – коэффициент, зависящий от доминирующего механизма диффузии (m = 1/3 – для случая зернограничной диффузии, m = 1/2 - для объемной диффузии, m = 1 для вязкого течения (ползучести)).



Рисунок 3.19 – Зависимость ln(T∂ε/∂T) – T_m/T для порошков карбида вольфрама №1-3 (а) и №4 (б). Анализ кривых усадки на Стадии II

Представленные на Рисунке 3.19а зависимости $\ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ для порошков №1-3 имеют двухстадийный характер с максимумом. Отметим, что в соответствии с [71] наличие максимума на зависимости $\ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ может свидетельствовать о смене доминирующего механизма диффузии или пластической деформации, определяющего интенсивность уплотнения порошков при ЭИПС. Анализ представленных зависимостей показывает, что увеличение начального размера частиц от 95 нм до 3 мкм приводит к смещению температуры, соответствующей максимуму зависимости $\ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$, в сторону бо́льших значений. Для порошков WC с начальным размером частиц 3 мкм и 0.8 мкм температура максимума лежит в интервале 1400-1450 °C, в то время как для плазмохимического нанопорошка №3 максимум на зависимости $\ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ наблюдается в интервале температур 1250-1300 °C. Это позволяет сделать вывод, что уменьшение начального размера частиц порошков карбида вольфрама ускоряет процессы спекания и смещает их в область меньших температур и плотностей.

В Таблице 3.1 представлены значения эффективной энергии активации второй стадии ЭИПС порошков карбида вольфрама $(mQ_{s2})^6$. Значения эффективной энергии активации уплотнения порошков на Стадии II, оцененные с помощью метода Янга-Катлера, составляют $mQ_{s2} \sim 4 \text{ kT}_m$ для порошка №1 и ~2.5-3 kT_m для порошка №2. Эффективная энергия активации спекания плазмохимического нанопорошка №3 составляет $mQ_{s2} \sim 3 \text{ kT}_m$. Отметим, что при m = 1/3 рассчитанные в рамках модели Янга-Катлера значения энергии активации ЭИПС на Стадии II составляют 8-12 kT_m (~ 210-310 кДж/моль) и оказываются близки к энергии активации диффузии углерода по границам зерен карбида вольфрама (~ 300 кДж/моль [72]). Отсюда можно сделать вывод о том, что вторая стадия спекания порошков α -WC контролируется механизмом зернограничной диффузии углерода в карбиде вольфрама.

Полученный вывод косвенно подтверждается анализом кривых усадки порошков на стадии изотермической выдержки. Предположим, что при таких относительно низких температурах (менее $1300 \,^{\circ}\text{C} \sim 0.52 \,\text{T}_{m}$) и низких напряжениях (70 МПа ~ $2 \cdot 10^{-4}$ G, где G= 274 ГПа – модуль сдвига карбида вольфрама [15]) процессы пластической деформации частиц α -WC несущественны, а их перегруппировка путем проскальзывания друг относительно друга завершилась на Стадии I. В этом случае, величина усадки на стадии изотермической выдержки будет пропорциональна объему пор, диффузионно-аннигилировавших в процессе спекания керамики.

Величина коэффициента зернограничной диффузии (D_b) может быть оценена с помощью уравнения: $\delta D_b \sim x^3/\tau$, где δ - ширина границы зерна, $\tau = \tau_0 \exp(Q/kT)$ характерное время диффузионного процесса, x - характерный масштаб диффузионного массопереноса, который пропорционален размеру поры и,

⁶ Угол наклона зависимости ln(T∂ε/∂T) – T_m/T для Стадии I очень мал и соответствует эффективной энергии активации ~1.5-2 kT_m. В соответствии с [11] можно предположить, что на первой стадии спекания происходит перегруппировка частиц карбида вольфрама под действием внешнего приложенного давления.

следовательно, величине усадки (L). Угол наклона зависимости L(t) на стадии стационарного изменения усадки в координатах $\ln(L) - \ln(t)$ составляет 3.2-3.4, что соответствует закону $x \sim \tau^{1/3}$ и, следовательно, случаю зернограничной диффузии. Угол наклона зависимости L(t) в координатах L – $t^{1/3}$ пропорционален величине коэффициента зернограничной диффузии при данной температуре $\xi D_b(T)$, а энергия активации (в kT_m) может быть определена по углу наклона зависимости $\ln(\xi D_b) - T_m/T$ (Рисунок 3.20). Энергия активации спекания в режиме изотермической усадки для порошков карбида вольфрама со средним размером частиц 0.8 мкм и 95 нм составляет 7 kT_m (~180 кДж/моль) и 8 kT_m (~200 кДж/моль), соответственно. Полученные значения с хорошей точностью соответствует энергии активации спекания в режиме непрерывного нагрева (Q_{s2}) на стадии интенсивной усадки. Это, по нашему мнению, подтверждает ранее сделанный вывод об определяющем вкладе механизма зернограничной диффузии в интенсивность процесса спекания порошков.



Рисунок 3.20 – Анализ кривых усадки порошка в режиме изотермической выдержки: определение энергии активации спекания порошков №2 (а) и №3 (б)

На Рисунке 3.19б представлена зависимость ln(T∂ε/∂T) – T_m/T для нанопорошка №4, синтезированного при более высоких температурах отжига в водороде. Видно, что зависимость в указанных координатах имеет два максимума

– при температуре 1100-1150 °C и ~1400 °C. Значения эффективной энергии активации mQ_{s2} вблизи этих двух максимумов оказываются близки друг к другу (3.0-3.5 kT_m), что при m = 1/3 дает значение энергии активации, составили ~9-10.5 kT_m (~230-274 кДж/моль). Таким образом, энергии активации Стадии II интенсивного уплотнения близки для всех исследуемых порошков.

Одной из наиболее вероятных причин появления двух максимумов на зависимостях $\ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ при ЭИПС нанопорошка №4 может быть, в соответствии с [71], повышенная агломерированность нанопорошка. Очевидно, отжиг в водороде при более высокой температуре (1000-1050 °C)⁷, необходимый для устранения примесных фаз (W₂, α -W, β -wC, WO₃ и др.), привел к появлению крупных агломератов. В соответствии с [71], это может приводить к двухстадийному характеру спекания, при котором скорость спекания наночастиц внутри агломератов и вне их существенно отличаются.

Как уже отмечалось выше, на Стадии III угол наклона зависимости $\ln(T\partial \epsilon/\partial T) - T_m/T$ становится отрицательным и для определения энергии активации спекания необходимо использовать другие модели и подходы. В соответствии с [232], энергию активации спекания на данной стадии можно найти с использованием модели диффузионного растворения пор, находящихся вблизи границ зерен. Для расчета энергии активации величина усадки пересчитывается в величину уплотнения (зависимости относительной плотности от температуры) по формуле $\rho(T) = \rho \cdot L_{max}/(L_0 - L(T))$, где L_0 – начальная высота прессовки, L_{max} – максимальная усадка образца после спекания, ρ – экспериментально измеренная плотность образца. В данной модели энергия активации может быть определена по углу наклона зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1))) - T_m/T$, где $\alpha = 0.5$ – коэффициент уплотнения прессовки. На Рисунке 3.21 представлены зависимости усадки порошков карбида вольфрама от температуры нагрева для Стадии III в координатах $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1))) - T_m/T$. Из анализа представленных данных видно, что

⁷ по сравнению с температурой отжига нанопорошка №3

зависимости ln(ln($\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (\rho / \rho_{th} - 1)$) – T_m/T могут быть интерполированы двумя прямыми линиями, угол наклона которых отличается в области «низких» температур (Стадия III-1) и в области «высоких» температур (Стадия III-2). Энергия активации спекания на Стадии III-1 (14-15 kT_m ~ 350-380 кДж/моль) оказывается заметно больше энергии активации ЭИПС на Стадии III-2 (6-7 kT_m ~ 155-180 кДж/моль) (Рисунок 3.21). Отметим, что энергия активации ЭИПС на Стадии III-1 соответствует энергии активации объемной диффузии (~368 кДж/моль [72]). Энергия активации на Стадии III-2 достаточно типична для энергии активации спекания карбида вольфрама в случае доминирования зернограничной диффузии и интенсивного роста зерен, а также близка к энергии активации ползучести карбида вольфрама в данном интервале температур (250 кДж/моль [78]). Отметим, что снижение скорости усадки в случае интенсивного роста зерен ранее было подробно описано в [71].

Энергия активации спекания на Стадиях II, III-1 и III-2 слабо зависит от начального уровня дисперсности частиц карбида вольфрама – размер частиц оказывает заметное влияние только на продолжительность данной стадии, в том числе – на величину плотности (усадки), при которой происходит «переход» от одной стадии спекания к другой.



Рисунок 3.21 – Зависимости ln(ln(α·ρ/ρ_{th}/(1-ρ/ρ_{th})) – T_m/T для порошков карбида вольфрама различной дисперсности. Анализ кривых усадки на Стадии III

Обобщая полученные результаты можно сделать вывод, что процесс высокоскоростного спекания карбида вольфрама можно представить в виде последовательной смены следующих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) \rightarrow спекание частиц за счет зернограничной диффузии (Стадия II) \rightarrow спекание за счет диффузии в кристаллической решетке (Стадия III-1) \rightarrow спекание в условиях интенсивного роста зерен (Стадия III-2).

Процесс распада частиц монокарбида вольфрама на вольфрам и W₂C, описанный в [62], минимизирован за счет высокой скорости нагрева и малой концентрации кислорода в порошках, но, он может иметь важное значение при спекании окисленных наночастиц карбида вольфрама при малых скоростях нагрева.

3.3.2 Анализ влияния кислорода и углерода

Как уже было отмечено выше, характер зависимостей $\rho(T)$ для нанопорошков с повышенным содержанием кислорода, оксидов вольфрама WO_x, частиц W₂C и α-W (Группа III, Таблица 3.2) определяется кинетикой протекающих при спекании химических реакций, а также интенсивностью процессов припекания друг к другу порошков различного состава. Стадия интенсивной усадки может быть разделена на две подстадии (Стадия II-1, II-2), различающиеся температурным интервалом и углом наклона зависимостей $\rho(T)$ (Рисунок 3.11).

В интервале температур от 820-850°С до 1050-1080°С (Стадия II-1) происходит разложение оксида вольфрама и образование частиц W₂C (WO₂ + WC \rightarrow W₂C + CO₂), что подтверждается анализом кривых усадки для порошков Группы III с различным содержанием частиц WO_x. Таким образом, на Стадии II-1 происходит превращение порошков сложного начального состава [α -WC + WO₃ + W₂C + α -W] в порошковую композицию с преимущественным содержанием вольфрама (~50-60%), в которой присутствуют частицы W₂C и α -WC. На Стадии II-2, в интервале температур от 1050-1080°С до T₂ ~ 1210-1240°С, происходит спекание частиц W₂C (их объемная доля составляет ~60%), а также химическое взаимодействие частиц вольфрама с углеродом, входящим в состав кристаллической решетки карбида вольфрама (W + WC \rightarrow W₂C). На Стадии III, при нагреве до температур, превышающих температуру T₂, происходит диффузионное растворение пор и активный рост зерен в керамиках с преимущественным содержанием W₂C.

Для керамик группы I зависимости $\ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ имеют обычный двухстадийный характер с максимумом (Рисунок 3.22а), температура которого близка к температуре максимума скорости усадки $S_{max} = S(T=T_{max})$.





Рисунок 3.22 – Анализ кривых спекания керамик Группы I-III (см. Таблицы 3.2-3.4). Температурные зависимости усадки на Стадии II в координатах ln(T∂ε/∂T) –

 T_m/T

Эффективная энергия активации на второй стадии составляет $mQ_{s2} \sim 2.2-2.6$ kT_m и незначительно увеличивается с уменьшением содержания углерода в исходном нанопорошке и, как следствие, с повышением содержания фазы W₂C в спеченной керамике (Таблица 3.2-3.4). Отметим, что при m = 1/3 величина эффективной энергии активации на Стадии II оказывается достаточно близка к энергии активации на третьей стадии спекания (Таблица 3.2-3.4). Это позволяет сделать вывод, что доминирующим механизмом, определяющим интенсивность уплотнения нанопорошков карбида вольфрама на второй и третьей стадиях спекания является зернограничная диффузия. Полученный вывод хорошо соответствует данным работ [70, 71].

Следует отметить, что при m = 1/3 значение энергии активации спекания для Стадии II будет варьироваться от 6.6 kT_m (167 кДж/моль) до 7.8 kT_m (198 кДж/моль). Это достаточно низкое значение энергии активации, поскольку традиционно энергия активации зернограничной диффузии углерода в монокарбиде вольфрама варьируется от 9.1 kT_m (240 кДж/моль) до ~11.4 kT_m (~300 кДж/моль). Отметим, что плотность спекаемого материала на Стадии II не велика (менее 80%) и, следовательно, низкие значения энергии активации не могут быть объяснены миграцией границ зерен, которая приводит к снижению энергии активации зернограничной диффузии (см. [70]). Подчеркнем, что аналогичные значения ранее были получены в работах других авторов [62, 71, 78], но вопрос о причинах снижения энергии активации на Стадии II остается открытым.

По нашему мнению, в случае ЭИПС нанопорошков карбида вольфрама полученных плазмохимического синтеза, наиболее методом вероятными причинами снижения энергии активации на Стадии II может являться повышенная концентрация адсорбированного кислорода на поверхности наночастиц α-WC (Таблица 3.2). Это будет приводит к повышенной концентрации кислорода на границах зерен спекаемых наночастиц α-WC и, как следствие, может изменять их диффузионную проницаемость. Как показано в [64], повышенная концентрация кислорода на поверхности плазмохимических наночастиц α-WC может приводить к образованию ультратонких слоев оксидов толщиной в несколько ангстрем. Адсорбированный кислород и ультратонкие слои оксидов отделены от поверхности карбидов α-WC наночастиц нанотолщинным графитоподобным слоем, обеспечивающим защиту наночастиц от активного окисления [64]. Эти факторы могут существенно изменять диффузионную проницаемость границ зерен карбида вольфрама и приводить к снижению энергии активации ЭИПС нанопорошков на стадии интенсивного уплотнения.

Анализируя уплотнение на Стадии III отметим, что зависимость $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1)) - T_m/T$ на данной стадии может быть представлена двумя прямыми линиями (Стадии III-1, III-2), угол наклона которых незначительно отличаются (Рисунок 3.23). С уменьшение содержания углерода в нанопорошках энергия активации спекания на под-стадиях III-1 и III-2 уменьшается (Таблица 3.4). На подстадии III-1 энергия активации оказывается несколько больше, чем на подстадии III-2. По нашему мнению, основной причиной снижения энергии активации при уменьшении содержания углерода и при повышении температуры нагрева (при переходе от подстадии III-1 к подстадии III-2) является рост зерен, который, в соответствии с [70], может приводить к заметному снижению энергии

активации спекания. В частности, как видно из Таблицы 3.3, с уменьшением содержания углерода в нанопорошке монокарбида вольфрама наблюдается увеличение доли частиц W_2C , которые в соответствии с [70] являются «зародышами» аномально крупных зерен в структуре спеченной керамики. Как уже отмечалось выше, доля частиц W_2C , определенная методом РФА, с хорошей степенью точности коррелирует с объемной долей аномально крупных зерен, обнаруживаемых при электронно-микроскопическом исследовании структуры. Таким образом, уменьшение концентрации углерода в исходных нанопорошках будет способствовать более интенсивному росту зерен при спекании керамики и, как следствие, снижению энергии активации спекания карбида вольфрама. Отметим, что повышение температуры нагрева также будет способствовать более интенсивному росту зерении активации спекания карбида вольфрама. Отметим, что повышение температуры нагрева также будет способствовать более интенсивному росту зерени активации спекания карбида вольфрама.





Рисунок 3.23 – Анализ кривых спекания керамик Группы I-III (см. Таблицы 3.2-3.4). Температурные зависимости усадки нанопорошков на Стадии II в координатах ln(ln(α·ρ/ρ_{th}/(ρ/ρ_{th}-1)) – T_m/T

Как видно из Таблицы 3.4, энергия активации для образцов Группы I варьируется от 10.3 kT_m до 12.5 kT_m (от 261 кДж/моль до 317 кДж/моль) для подстадии III-1 и от 6.7 до 9.4 kT_m (от 170 кДж/моль до 238 кДж/моль) для подстадии III-2. Эти значения близки к известным данным о зернограничной диффузии углерода в монокарбиде вольфрама [108] и, следовательно, можно предположить,

129

что на заключительной стадии нагрева процесс уплотнения контролируется механизмом зернограничной диффузии.

Проанализируем теперь кинетику уплотнения нанопорошков Группы II.

Графики уплотнения в координатах ln(T $\partial \epsilon / \partial T$) – T_m/T на второй стадии спекания для образцов №4-6 качественно подобны аналогичным зависимостям для нанопорошков Группы I. Отличие заключается в наличии достаточно протяженной стадии, на которой угол наклона зависимости $\ln(T\partial \epsilon/\partial T) - T_m/T$ достаточно мал, что свидетельствует об отсутствии существенного изменения скорости уплотнения (Рисунок 3.22). Эффективная энергия уплотнения нанопорошков Группы II на второй стадии составляет $mQ_{s2} \sim 2.0-2.3 \text{ kT}_{\text{m}}$ и близка к энергии активации уплотнения нанопорошков Группы I (Таблица 3.4). На третьей стадии спекания зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1)) - T_m/T)$ для нанопорошков Группы II с достаточно хорошей точностью можно интерполировать двумя прямыми линиями: энергия активации на под-стадии III-1 составляет 10.9-12.7 kT_m (276-322 кДж/моль), а на под-стадии III-2 – варьируется от 7.2 kT_m (183 кДж/моль) до 8.4 kT_m (213 кДж/моль). Полученные значения энергии активации ЭИПС близки к энергии активации диффузии углерода по границам зерен карбида вольфрама [72]. Наименьшие значения энергии активации спекания на Стадии III наблюдаются для образцов №5, в которых методом РФА после спекания обнаружена наибольшая массовая доля частиц W₂C (Таблица 3.3).

Зависимости $\ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ для нанопорошков Группы III имеют более сложный характер и на них наблюдается два максимума – первый максимум наблюдается в интервале температур спекания $T_m/T\sim2.4$ (~1000-1050 °C), второй максимум наблюдается при температуре $T_m/T\sim2.1$ (~1200 °C) (Рисунок 3.22в). Двухстадийный характер уплотнения позволяет предположить, что кинетика спекания нанопорошков Группы III контролируется двумя одновременно протекающими процессами разной интенсивности. Отметим, что как показывают результаты РФА, температура первого максимума для нанопорошков Группы III близка к температуре, при которой в составе спекаемой порошковой композиции преобладают частицы вольфрама. Это позволяет предположить, что природа

первого максимума на зависимостях $\ln(T\partial \epsilon/\partial T) - T_m/T$ обусловлена припеканием частиц вольфрама друг к другу в присутствии частиц W₂C и α-WC. Температура второго максимума близка к температуре, при которой в вакууме происходит образование карбида W₂C. Отметим также, что эффективная энергия активации спекания mQ_{s2} , определенная по углу наклона зависимости $\ln(T\partial \epsilon/\partial T) - T_m/T$ вблизи второго максимума, при m = 1/3 варьируется от 10.5 kT_m до 21.0 kT_m (от 266 кДж/моль до 532 кДж/моль). Полученные оценки оказываются близки к энергии активации диффузии в W₂C [233]. Полученный вывод подтверждается результатами РФА, свидетельствующими о значительной массовой доле частиц W₂C в спеченной керамике. Таким образом можно сделать вывод, что второй максимум на зависимости $\ln(T\partial \epsilon/\partial T) - T_m/T$ для нанопорошков Группы III обусловлен припеканием частиц W₂C друг к другу.

Зависимости $ln(ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th} - 1)) - T_m/T$ на Стадии III для нанопорошков Группы III имеют достаточно сложный характер (Рисунок 3.23в). Если среднюю энергию активации ЭИПС на Стадии III определить по углу наклона для зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1)) - T_m/T)$, то величина Q_{s3} будет варьироваться от ~5 kT_m (127 кДж/моль) до ~ 7 kT_m (177 кДж/моль) (Таблица 3.4). Это достаточно низкие значения энергии активации ЭИПС, которые оказываются ниже значений энергий активации спекания на под-стадии III-2 для нанопорошков Групп I и II. Ответить на вопрос о причинах столь низких значений энергии активации ЭИПС на Стадии III для плазмохимических нанопорошковых композиций W2C-WC-W достаточно проблематично. Отметим лишь, что значения эффективной энергии активации на Стадии II (mQ_{s2}) и энергии активации на Стадии III (Q_{s3}) достаточно близки друг к другу. Из равенства этих двух величин $mQ_{s2} \sim Q_{s3}$ следует, что величина коэффициента *m* ~ 1. В соответствии с [231], этот случай соответствует вязкому течению материала. Принимая во внимание, что Q_{s2} близка к энергии активации диффузии в W₂C (см. выше), можно предположить, что уплотнение на третьей стадии спекания нанопорошков Группы III определяется интенсивностью пластической деформации фазы W₂C в присутствии частиц вольфрама. О том, что на Стадии III для керамик Группы III пластическое течение может иметь важную

роль косвенно свидетельствует тот факт, что зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (\rho / \rho_{th} - 1)) - T_m/T$ достаточно сложно интерполировать одной прямой линией (Рисунок 3.23в). Это означает, что модель диффузионного рассасывания пор вблизи границ зерен мелкозернистых материалов [232], на основании которой используется данная процедура определения энергии активации, близка к границе своей применимости и ее следует использовать с осторожностью.

Обобщая результаты анализа, можно сделать заключение, что процесс электроимпульсного плазменного спекания плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама носит многостадийный характер, интенсивность которого зависит, в первую очередь, от концентрации кислорода и углерода в синтезированных нанопорошках. Изменение концентрации кислорода оказывает влияние на интенсивность образования фазы W₂C, интенсивность аномального роста зерен, стадийность процесса спекания и, как следствие, на физикомеханические свойства спеченных керамик. С практической точки зрения, для минимизации процесса образования нежелательных фаз (W₂C, α-W, WO₃ и др.) и связанных с ним негативных явлений (аномальный рост зерен), следует использовать нанопорошки с повышенным содержанием углерода. Вместе с тем следует отметить, что концентрация «вводимого» углерода, например, в форме коллоидного графита [234], должна быть связана с концентрацией кислорода в плазмохимическом нанопорошке, которая в процессе хранения непрерывно увеличивается [235]. Это делает крайне затруднительным корректный подбор концентрации углерода в нанопорошках, поскольку его недостаток будет приводить к образованию нежелательных фаз, а избыток – к наличию графито-подобных частиц в структуре спеченных керамик, влияние которых физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики (прочность на изгиб, динамическая прочность, износостойкость при повышенных температурах) керамик и режущего

инструмента может быть отрицательным⁸. Отдельно следует отметить и проблему равномерного введения углерода (графита) в нанопорошки карбида вольфрама, обладающие большой склонностью к агломерированию, проблему намола сторонних примесей и повторного окисления при длительном перемешивании нанопорошков и др. Более перспективным, по нашему мнению, может являться выбор оптимальных режимов плазмохимического синтеза, позволяющих осуществлять толщиной контролируемое управление ультратонких углеродсодержащих слоев на поверхности наночастиц карбида вольфрама α-WC [235, 236]. Это, в перспективе, может позволить создать условия для создания наночастиц со структурой «ядро (α-WC) – оболочка (графит)», отличающихся повышенной стабильностью в условиях высокоскоростного спекания.

Проанализируем теперь влияние добавки графита на энергию активации ЭИПС.

Из Таблицы 3.5 видно, что в керамиках с повышенным содержанием графита энергия активации ЭИПС на Стадии II при m = 1/3 варьируется от 4.9 до 6.9 kT_m (124–175 кДж/моль). Полученные значения энергии активации ЭИПС оказываются меньше энергии активации зернограничной диффузии углерода в монокарбиде вольфрама (240 кДж/моль [72] ~9.1 kT_m).

Добавление графита к нанопорошку WC приводит к смещению зависимостей $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(1-\rho/\rho_{th})) - T_m/T$ на Стадии III в сторону больших температур, однако характер зависимостей (угол наклона и монотонность) не изменяется с увеличением содержания графита. Энергия активации ЭИПС для образцов WC + C составляет $Q_{s3} = 10-12$ kT_m (253-304 кДж/моль) (Таблица 3.5). Эти значения оказываются близки к объемной диффузии углерода ¹⁴C в карбиде вольфрама (~ 355 кДж/моль [72]). По нашему мнению, одной из причин повышения энергии

⁸ В условиях сложного (многоосного) напряженно-деформированного состояния при повышенных температурах такие частицы с низкой плотностью могут выступать в качестве концентраторов напряжений в хрупких керамиках.

активации ЭИПС и смены механизма спекания является интенсивный рост зерен в карбиде вольфрама с повышенным содержанием графита (Рисунок 3.13).

Обобщая результаты анализа, можно сделать заключение, что процесс ЭИПС плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама носит многостадийный характер, интенсивность которого зависит, в первую очередь, от концентрации кислорода и углерода в синтезированных нанопорошках. Изменение концентрации кислорода оказывает влияние на интенсивность образования фазы W₂C, интенсивность аномального роста зерен, стадийность процесса спекания и, как следствие, на физико-механические свойства спеченных керамик.

3.4 Выводы по Главе 3

1. Спекание порошков чистого карбида вольфрама состоит из трех стадий: стадия I – низкотемпературное уплотнение до 50% относительной плотности; стадия II – уплотнение при средних температурах нагрева до 75-80% относительной плотности; стадия II – высокотемпературного уплотнения до достижения образцами максимально возможной плотности. Увеличение размера исходных частиц карбида вольфрама в составе порошков, а также добавка 1% чистого вольфрама в состав плазмохимических порошков сдвигает температурновременные интервалы уплотнения в сторону больших температур, а также уменьшает абсолютное значение усадки прессовок.

2. Процесс высокоскоростного спекания карбида вольфрама можно последовательно представить в виде последовательной смены следующих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) \rightarrow спекание частиц за счет зернограничной диффузии (Стадия II) \rightarrow спекание за счет диффузии в кристаллической решетке (Стадия III-1) \rightarrow спекание в условиях интенсивного роста зерен (Стадия III-2). Процесс распада частиц монокарбида вольфрама на α -W и W₂C минимизирован за счет высокой скорости нагрева и малой концентрации кислорода в порошках.

3. Энергия активации высокоскоростного спекания слабо зависит от величины исходного размера частиц карбида вольфрама, а также от фазового

состава исходных порошков – эти параметры оказывают наиболее существенное влияние на длительность и температурно-временной интервал стадий спекания, а также на величину плотности (усадки), при которой происходит смена механизмов диффузии, определяющих интенсивность усадки на каждой из стадий спекания. Увеличение размера частиц карбида вольфрама смещает температурно-временные интервалы уплотнения в сторону больших температур, а также уменьшает максимальное значение усадки и скорости усадки керамик.

4. При высокоскоростном электроимпульсном плазменном спекании происходит науглероживание поверхностного слоя образцов карбида вольфрама, что приводит к различиям в фазовом составе и твердости поверхностной и центральной областей спеченных керамик. Обобщение полученных результатов показывает, что в центральной части сечения образца, обладающей повышенной твердостью и пониженной трещиностойкостью, присутствует частицы W₂C. Науглероживание поверхностного слоя при ЭИПС приводит к повышению трещиностойкости керамик, а также отсутствию частиц W₂C.

5. Кинетика высокоскоростного спекания нанопорошков монокарбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода и малым наличием частиц W₂C носит двухстадийный характер, интенсивность которого определяется интенсивностью процессов диффузии углерода по границам зерен. Низкие значения эффективной энергии активации спекания на стадии интенсивного уплотнения обусловлены, в первую очередь, повышенной концентрацией оксидов на кислорода и наличием нанотолщинных слоев поверхности синтезированных наночастиц. Это, диффузионную вероятно, изменяется проницаемость границ зерен и способствует ускорению процесса гетеродиффузии углерода по границам зерен карбида вольфрама. Незначительное снижение энергии активации спекания на завершающей стадии уплотнения обусловлено аномальным ростом зерен, «зародышами» для которого выступают частицы W₂C, которые присутствуют в нанопорошке изначально или образовались в процессе спекания окисленного нанопорошка.

135

6. Кинетика электроимпульсного плазменного спекания нанопорошков с повышенным содержанием оксидов и частиц вольфрама на стадии интенсивного уплотнения контролируется скоростью процессов припекания частиц вольфрама с их одновременной трансформацией в частицы W₂C, а потом, на стадии высокотемпературного спекания, процессом пластического течения частиц W₂C в присутствии частиц вольфрама.

Образцы керамик, спеченные из нанопорошков с повышенным 7. содержанием кислорода, характеризуются близкой к теоретической плотностью, ультрамелкозернистой структурой (размер зерна менее 0.3 мкм), высокой твердостью (более 30 ГПа) и повышенной трещиностойкостью (5.1-5.5 МПа·м^{1/2}). Хорошее сочетание высокой твердости и трещиностойкости достигнуто при электроимпульсном плазменном спекании нанопорошков С начальным содержанием углерода 6.08%, кислорода 1.32% и малой (менее 1%) массовой долей частиц W₂C – полученные образцы имеют высокую плотность (98.28%), ультрамелкозернистую структуру (средний размер зерна 0.23 мкм), повышенную твердость по Виккерсу Hv = 30.5 ГПа при минимальной трещиностойкости ~ 6.5 МПа·м^{1/2}.

8. При увеличении концентрации углерода в составе нанопорошков карбида вольфрама происходит смещение кривых усадки при ЭИПС в сторону меньших температур. В карбиде вольфрама с повышенным содержанием углерода наблюдается аномальный рост зерен, который приводит к заметному снижению механических характеристик керамик. При ЭИПС нанопорошков карбида вольфрама оптимальным является добавление 0.3% графита. Это приводит к снижению интенсивности образования нежелательных частиц W₂C. Введение в состав нанопорошков 0.3% графита приводит к увеличению твердости карбида вольфрама до 28.8 ГПа с одновременным снижением трещиностойкости до K_{IC} = 3.6 МПа м^{1/2}.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СПЕКАНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СВЕРХНИЗКОКОБАЛЬТОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

<u>4.1 Постановка задачи</u>

Твердые сплавы WC-Co в настоящее время играют большую роль в промышленности благодаря уникальным физико-механическим своим характеристикам: одновременно высокой твердостью, особенно при повышенных температурах, высокой трещиностойкостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью. Физические свойства чистого карбида вольфрама, а также карбидов с добавкой большой объемной доли легкоплавкого металлического связующего, хорошо изучены. Большое число работ посвящено проблеме жидкофазного спекания и горячего прессования нанопорошков карбида вольфрама и композиций WC-Co с содержанием кобальта от 3 до 20 вес.%. Подробно изучена кинетика уплотнения нанопорошковых композиций и влияние начального размера частиц, «примесных» фаз (W₂C, α-W, β-WC) и углерода на закономерности эволюции структуры твердых сплавов при спекании и горячем прессовании. Большое внимание в последнее время уделяется методам высокоскоростного твердофазного спекания твердых сплавов, позволяющим обеспечить формирование однородной высокоплотной структуры с минимально возможным размером зерен и, как следствие, с повышенными физико-механическими свойствами.

Одним из перспективных материалов для станкостроения и специального машиностроения являются сверхнизкокобальтовые твердые сплавы, которые могут сочетать в себе высокую твердость, присущую чистому карбиду вольфрама, и повышенную трещиностойкость, характерную для обычных твердых сплавов с содержанием кобальта 8-12 вес.%. Такие материалы перспективны для создания нового поколения металлорежущего инструмента и специальных приложений.

Отметим, что в литературе мало данных по спеканию сверхнизкокобальтовых твердых. Ключевая проблема здесь состоит в том, что при столь малых концентрациях кобальта весьма затруднительно даже в случае жидкофазного спекания обеспечить его равномерное распределение в структуре твердого сплава. Это не позволяет сформировать непрерывную систему межфазных границ, обеспечивающую высокие характеристики трещиностойкости и прочности на изгиб твердых сплавов. Неравномерное распределение кобальта приводит к тому, что при спекании закономерности эволюции отдельных участков структуры твердого сплава определяются локальным содержанием кобальта в этих областях. Например, при изучении влияния сверхмалых добавок кобальта на образование аномальных зерен в карбиде вольфрама, а также на механические характеристики твердых сплавов, полученных методом свободного жидкофазного спекания, было показано, что в диапазоне концентраций от 0.3 до 0.8 вес.%Со в структуре образцов присутствовали аномальные зерна, образование которых было обусловлено анизотропным смачиванием расплавом кобальта плоскостей зерен WC (0001). Отмечено, что из-за нехватки кобальта не все границы карбидов были окружены γфазой и аномальный рост зерен WC происходил преимущественно в тех областях, где формировались границы зерен между частицами карбидов.

Очевидно, что в случае твердофазного спекания ситуация оказывается еще более сложной, поскольку интенсивность вязкого течения кобальта по поверхности частиц карбида вольфрама будет заметно ниже [48]. Для решения этой задачи в данной работе будет использован химико-металлургический метод осаждения ультратонких слоев кобальта на поверхность плазмохимических наночастиц монокарбида вольфрама.

Целью настоящей работы является исследование особенностей высокоскоростного спекания ультрамелкозернистых (УМЗ) сверхнизкокобальтовых твердых сплавов и, в частности, анализ влияния содержания кобальта на параметры микроструктуры и физико-механические свойства новых твердых сплавов.

138

4.2 Описание результатов

4.2.1 Спекание нанопорошков с различным содержанием кобальта

В качестве объектов исследования в работе выступили плазмохимические нанопорошки α-WC с начальными размером частиц 95 (порошок №4, Таблица 3.1), в который методом осаждения из спиртового раствора солей CoCl₂·6H₂O добавляли 0.3, 0.6 и 1 вес.%Со [31]. Описание исследуемых порошков представлено в Таблице 4.1.

На Рисунке 4.1 представлены фотографии нанопорошков WC-Co с различным содержанием кобальта. Как видно из Рисунка 4.1, наночастицы собраны в агломераты, средний размер которых составляет ~2-3 мкм. Содержание кислорода в нанопорошках WC-Co на ~0.16-0.21 вес.% больше, чем в исходных нанопорошках α-WC (Таблица 4.1). Это, вероятно, обусловлено повышенной концентрацией кислорода, адсорбированной на поверхности ультратонких слоев кобальта. С увеличением содержания кобальта наблюдается незначительное снижение углерода в композициях WC-Co, что, видимо, обусловлено увеличением массы кобальта, не содержащего углерод, в общем составе нанопорошков WC-Co.



Рисунок 4.1 – Фотографии нанопорошков WC с добавкой 0.3% (а), 0.6% (б) и 1%Со (в). РЭМ

Таблица 4.1 – Характеристика объектов исследования

Номер и	№1 ⁽¹⁾ №2			N <u></u> 23			Nº4					
Характеристики порошков												
Начальный разм	~95											
(\mathbf{R}_0)												
РФА порошков,	α-WC	100	99.7			99.4			99			
%	α-Co / β-Co	- 0.3			0.6			1				
Количество кислорода (масс. %) (±0.005)		0.30	0.514	0.748	0.748	0.475	0.614	0.605	0.469	0.566	0.623	
Количество углерода (масс.%) (±0.05)		6.31	6.18	6.79	7.19	6.18	6.72	7.12	6.10	6.65	7.06	
Режи	Режим ЭИПС (непрерывный нагрев в вакууме (2-5 Па) при приложении одноосного напряжения)											
Температура спекания Т _s , °С		1550	1300	1200	1200	1300	1200	1200	1250	1170	1170	
Время выдерж	0											
Приложенное на	70											
Скорость нагр	50											
Характеристики спеченных материалов												
Плотность абс	15.642	15.351	14.986	14.471	15.226	14.995	14.382	15.191	15.047	14.673		
Плотность относительная, %		99.19	97.59	97.0	94.81	97	97.24	94.39	97.07	97.9	96.58	

	Поверхности	α-WC	96	>99.5	100	100	>99.5	100	100	>99.5	100	100
Результат	ый спой	W ₂ C	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ы РФА	DIM CHOM	η-фаза	-	<0.5	-	-	<0.5	-	-	< 0.5	-	-
керамик,	Haumaanuvi	α-WC	96.6	98.4	100	100	97.1	100	100	96.4	100	100
вес. %	центральныи	W ₂ C	3.4	-	-	-	-	< 0.2	< 0.2	-	-	-
	СЛОИ	η-фаза	-	1.6+	< 0.2	< 0.2	2.9			3.6	< 0.2	< 0.2
Hv,	Поверхностный слой		28.8	20.5	20.6	18.9	11.4	20.5	17.2	15.4	21.4	18.0
ГПа	Центральный слой		29.2	20.3	21.5	19.1	11.5	20.2	19.5	15.1	21.1	19
K _{IC} ,	Поверхностный слой		4.8	7.1	9.28	10.62	(2)	9.17	9.73	8.2	8.14	8.29
МПа \cdot м $^{1/2}$	Центральный слой		5.3	(2)	10.27	8.74	(2)	10.43	8.88	(2)	8.57	9.14
<i>mQ</i> _{s2} при <i>m</i> = 1/3, kT _m (кДж/моль)			9 (235) ⁽³⁾	11 (144) ⁽³⁾	7 (92)	8 (104)	10 (131) ⁽³⁾	8 (104)	8 (104)	9 (117) ⁽³⁾	9 (118)	9 (118)
$O_{\lambda(i)}$ kT (KJ/W/MOTH) ⁽³⁾			14	20 (261)	46	42	18 (235)	23	22	15.5	25	22
$\Sigma_{33(1)}$, it is (if the most $)$			(365)	20 (201)	(601)	(548)	10 (200)	(300)	(287)	(203)	(326)	(287)
III-2 $Q_{s3(2)}$, kT _m (кДж/моль) ⁽⁴⁾			7 (182)	8 (209)	5 (65)	4 (52)	7 (182)	5 (65)	4 (52)	6 (157)	6 (78)	5 (65)

Примечания: ⁽¹⁾ – соответствует нанопорошку №4 в Таблице 3.1

(2) – радиальные трещины не образовывались; расчет трещиностойкости по методу Палмквиста невозможен

⁽³⁾ – пересчет [kT_m] в [кДж/моль] проводился с учетом температуры плавления η-фазы равной T_{m(η)} = 1573 К

⁽⁴⁾ – пересчет [kT_m] в [кДж/моль] проводился с учетом температуры плавления карбида вольфрама T_{m(WC)} = 3143 К.

Результаты исследований методом ПЭМ показывают, что несколько наночастиц α-WC объединены в одну, более крупную субмикронную частицу (Рисунок 4.2а). На поверхности агломерированных частиц α-WC видны тонкие аморфные слои, которые, вероятно, являются оксидом вольфрама (Рисунок 4.2б), наличие которого приводит к повышенной агломерированности нанопорошков WC. В некоторых наночастицах присутствуют двойники (Рисунок 4.2а).



Рисунок 4.2 – ПЭМ-изображения нанопорошков WC-1%Со при различных увеличениях

Анализ результатов РФА (Рисунок 4.3) показывает, что в составе порошковых композиций присутствует гексагональный монокарбид вольфрама α-WC и кобальт в двух модификациях – с кубической и гексагональной решеткой. Параметр кристаллической решетки монокарбида вольфрама составляет ~2.9057 Å, что достаточно близко к табличной величине ~2.906 Å. Близость параметров кристаллической решетки плазмохимических частиц монокарбида вольфрама к табличной величине косвенно свидетельствует об отсутствии существенных внутренних напряжений в синтезированных наночастицах, а также об отсутствии заметной концентрации кислорода в кристаллической решетке монокарбида вольфрама. Это позволяет сделать вывод о том, что кислород (Таблица 4.1) адсорбирован на поверхности синтезированных наночастиц (более подробно см. [64]). Интенсивность пиков кобальта достаточно мала (Рисунок 4.3), что не позволяет корректно рассчитать его содержание в синтезированных нанопорошковых композициях WC-Co. Пики карбида вольфрама сильно уширены в области больших углов дифракции, а их интенсивность не велика, что является достаточно обычным результатом для нанокристаллических материалов.



Рисунок 4.3 – Результаты РФА плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама и композиций WC-Co. Номера у дифрактограмм соответствуют номерам порошков

На Рисунок 4.4 представлены зависимости усадки L и скорости усадки S нанопорошков WC-Co от температуры непрерывного нагрева. Видно, что зависимости усадки от температуры нагрева для нанопорошков имеют трехстадийный характер: незначительное уплотнение при низких температурах (Стадия I), интенсивная усадка в области средних температур нагрева (Стадия II) и, наконец, стадия в области высоких температур нагрева, в которой интенсивность усадки вновь уменьшается (Стадия III). Из Рисунок 4.4 видно, что добавка кобальта В нанопорошки карбида вольфрама приводит к заметному смещению температурно-временного интервала интенсивной усадки (Стадия II) в область меньших температур нагрева. Отметим также, что повышение содержания кобальта в нанопорошках WC-Co приводит к увеличению максимальной усадки L_{max} – при

спекании нанопорошков монокарбида вольфрама максимальная величина усадки после нагрева до 1550°C составляет $L_{max} \sim 7$ мм, а максимальная усадка нанопорошковой композиции WC-1%Co после нагрева до температуры ~1310 °C составляет $L_{max} \sim 7.7$ мм, т.е. оказывается больше на ~10% при нагреве до более низкой температуры. Отметим, что с увеличением содержания кобальта возрастает скорость усадки – как видно из Рисунка 4.4б увеличение содержания кобальта от 0.3 до 1 вес.% приводит к увеличению максимальной скорости усадки S_{max} от 15.7·10⁻³ мм до 27.9·10⁻³ мм, а температура, соответствующая максимуму скорости усадки уменьшается от 940-980°C до 900°C.



Рисунок 4.4 – Зависимость усадки L (а) и скорости усадки S (б) от температуры нагрева Т нанопорошков WC (№1) и WC-Co (№2-4)

Плотность твердых сплавов представлена в Таблице 4.1. Видно, что с увеличением концентрации кобальта до 1 вес.% плотность твердых сплавов снижается от 15.642 г/см³ (99.19%) до 15.191 г/см³ (97.07%).

На Рисунке 4.5 представлены фотографии микроструктуры поверхностных слоев спеченных твердых сплавов. Из анализа полученных фотографий видно, что методом ЭИПС в чистом карбиде вольфрама удается обеспечить достаточно однородную УМЗ структуру (Рисунок 4.5а) со средним размером зерна ~0.2-0.3 мкм. В структуре полученной керамики видны единичные крупные вытянутые
зерна размером ~1-3 мкм. Анализ результатов РФА показывает, что на дифрактограммах спеченной керамики видны рентгеновские пики, соответствующие фазє (а) 2С (Рисунок 4.6). Массовая доля частиц W₂C (PDF №С (в) 035-0776, ICSD №159904) определенная методом РФА составляет ~3.4%.



Рисунок 4.5 – Микроструктура поверхностных (а, б, в) и центральных (г, д, е) слоев твердых сплавов WC-0.3%Co (а, г), WC-0.6%Co (б, д) WC-1%Co (в, е). РЭМ





Рисунок 4.6 – Результаты РФА поверхностного (а) и центрального (б) слоя образцов карбида вольфрама (№1) и сверхнизкокобальтовых твердых сплавов

 $(N_{0}2-4)$

Микроструктура поверхностных слоев сверхнизкокобальтовых твердых сплавов неоднородна и характеризуется значительной объемной долей аномально крупных зерен, размер и количество которых зависит от содержания кобальта (Рисунок 4.5). Интересно отметить, что с увеличением содержания кобальта до 1 вес.% структура поверхностного слоя твердого сплава становится более равномерной, средний размер аномально крупных зерен незначительно снижается, в том числе – за счет практически полного исчезновения сильно вытянутых зерен. Средний размер аномально крупных зерен в твердом сплаве WC-1Co близок к ~10 мкм, их объемная доля составляет ~ 45%, а сами аномально крупных зерен видны микронные и субмикронные поры. Отметим, что с увеличением содержания кобальта средний размер зерен уменьшается, а сами зерна становятся более округлыми, по сравнению с равномерно распределенными субмикронными зернами в чистом карбиде вольфрама (качественно схожий результат был получен в работе [137]).

Рентгенофазовый анализ поверхностных слоев (Рисунок 4.6а) показал, что в составе сверхнизкокобальтовых твердых сплавов кроме фазы α-WC, присутствует фаза тройного карбида η-Co₃W₃C (PDF №01-078-4940, ICSD №166747), доля $0.5\%^{9}$. составляет менее В которой структуре центральных слоев сверхнизкокобальтовых твердых сплавов также присутствуют частицы η-фазы состава Со₃W₃C, количество которых увеличивается от ~1.6 до 3.6% при увеличении содержания кобальта в составе исходных нанопорошков от 0.3 до 1 вес.%, соответственно (рисуок 4.6б). Подчеркнем, что массовая доля частиц η-фазы образцов сверхнизкокобальтовых твердых в центральной части сплавов оказывается в несколько раз больше, чем в поверхностных слоях (Таблица 4.1).

Интересно отметить, что результаты РФА свидетельствует о наличии нескольких типов частиц η-фазы в структуре центральных слоев образцов. В образцах WC-0.3%Со присутствует ~1.6% частиц η-фазы состава Со₃W₉C₄ (PDF №00-006-0616, ICSD №16888), в то время как в образцах с 0.6 и 1%Со присутствуют частицы «низкотемпературной» η-фазы состава Со₆W₆C (PDF №01-078-3752, ICSD №165459) и частицы состава Со₃W₃C, образующиеся при повышенных температурах спекания (см. [237]). Обобщение результатов РФА показывает, что в твердых сплавах WC-0.6%Со и WC-1%Со содержание частиц п-фазы Со₆W₆C находится на пределе обнаружения (около 0.2%) – рентгеновские пики, Co_6W_6C соответствующие фазе имеют очень низкую интенсивность И незначительно превышают уровень фона. Основную долю частиц η-фазы в сплавах с 0.6 и 1%Со составляют частицы состава Со₃W₃C, доля которых в этих твердых сплавах составляет 2.9% и 3.6%, соответственно. Таким образом, концентрация кобальта оказывает влияние не только на содержание частиц η-фазы, но и на их состав.

Результаты электронно-микроскопических исследований центральных слоев твердых сплавов показывают, что в структуре наблюдается заметная объемная доля

⁹ Рентгеновские пики η-фазы имеют очень малую интенсивность, незначительно превышающую уровень фона, и поэтому достоверная оценка содержания частиц η-фазы затруднена.

вытянутых зерен, средний размер которых зависит, в первую очередь, от содержания доли кобальта (Рисунок 4.5). Объемная доля аномально крупных зерен в центральной части образца оказывается заметно больше, чем в поверхностном слое.

Твердость поверхностного слоя полученных в режиме непрерывного нагрева при увеличении содержания кобальта от 0.3 до 1 вес.% снижается от 20.5 ГПа до 15.4 ГПа. Наблюдается достаточно заметный разброс твердости, что косвенно может свидетельствовать о неравномерном распределении кобальта в структуре спеченных твердых сплавов. Трещиностойкость поверхностного слоя сверхнизкокобальтовых твердых сплавов с 0.3 и 1%Со составляет 7-8 МПа·м^{1/2} (Таблица 4.1). Твердость центрального слоя твердых сплавов незначительно отличается от твердости поверхностного слоя. Интересно отметить, что расчет трещиностойкости по Палмквисту для образцов сверхнизкокобальтовых твердых сплавов затруднен – при индендировании пирамидой Виккерса образцов с повышенным содержанием кобальта (0.6, 1 вес.%) не происходит образование радиальных трещин как это имеет место в керамике из карбида вольфрама (Рисунок 4.7а); имеет место или интенсивная пластическая деформация в вблизи отпечатка или образование сетки мелких поверхностных трещин (Рисунок 4.7 б, в).





Рисунок 4.7 – Фотографии отпечатков пирамиды Виккерса на поверхности карбида вольфрама (а) и сверхникокобальтовых твердых сплавов (б, в)

Ha представлены Рисунок 4.8 зависимости усадки нанопорошков монокарбида вольфрама и WC-Co от времени изотермической выдержки при различных температурах. Анализ полученных данных показывает, что с повышение температуры выдержки наблюдается увеличение усадки и скорости усадки нанопорошков. Как видно из Рисунок 4.8, с увеличением содержания кобальта от 0.3 до 1 вес. %Со наблюдается увеличение в значении усадки от 2 до 2.3 мм при температуре выдержки 750 °C, от 2.6 до 2.9 мм при 800 °C и от 2.8 до 4 мм при 850 °С. Плотность образцов возрастает с увеличением содержания кобальта – при увеличении концентрации кобальта от 0.3 до 1% относительная плотность образцов полученных в режиме изотермической выдержки при температуре 750 °C увеличивается от 40 до 45%, при температуре выдержки 800 °C - от ~44 до 50%, и

от ~47 до 57% для образцов, полученных в режиме изотермической выдержки при температуре 850°С. РФА образцов спеченных в режиме изотермической выдержки при температурах 750°С и 800°С показал, что во всех твердых сплавах присутствует только монокарбид вольфрама α -WC. В образцах спеченных при температуре 850 °С достаточно отчетливо виден рентгеновский пик при 2 Θ ~ 43.2° соответствующий «низкотемпературной» η-фазе состава Co₆W₆C. Частиц η-фазы состава Co₃W₃C, наблюдающихся в образцах спеченных при повышенных температурах в режиме непрерывного нагрева, обнаружено не было. Отметим, что с увеличением содержания кобальта наблюдается увеличение интенсивности рентгеновского пика 2 Θ ~ 43.2° соответствующего η-фазе Co₆W₆C, что позволяет сделать вывод об увеличении ее содержания при повышении содержания кобальта. В твердом сплаве WC-1%Co спеченном в режиме изотермического отжига при температуре 800 °С массовая доля частиц η-фазы Co₆W₆C составила ~1%



Рисунок 4.8 – Зависимости усадки нанопорошков WC-0.3%Co (a) и WC-%1Co (б) от времени выдержки при различных температурах. Температуры спекания указаны на рисунках

4.2.2 Спекание нанопорошков WC-Co с различным содержанием графита

В нанопорошки WC-Co добавлялся коллоидный графит с помощью планетарной мельницы Fritsch-Pulverisette 6 в размольном стакане с футеровкой из твердого сплава и шарами из карбида вольфрама. Характеристики порошков и

спеченных из низ образцов представлены в Таблица 4.1. Как видно из Таблица 4.1, процесс перемешивания нанопорошков в планетарной мельнице приводит к увеличению концентрации кислорода от 0.514 до 0.748 вес.%, от 0.475 до 0.605 вес.% и от 0.469 до 0.623 вес.% для нанопорошков с добавкой 0.3, 0.6 и 1%Со (Таблица 4.1).

Как видно из Таблица 4.1, процесс перемешивания нанопорошков в планетарной мельнице приводит к увеличению концентрации кислорода от 0.514 до 0.748 вес.%, от 0.475 до 0.605 вес.% и от 0.469 до 0.623 вес.% для нанопорошков с добавкой 0.3, 0.6 и 1%Со (Таблица 4.1). Снижение концентрации кислорода в нанопорошках WC-0.6%Со и WC-1%Со по сравнению с нанопорошками WC-0.3%Со обусловлено большей объемной долей кобальта, имеющего меньшую концентрацию кислорода по сравнению с нанопорошком монокарбида вольфрама α-WC.

На Рисунок 4.9 представлены результаты РФА, которые свидетельствуют о том, что в составе нанопорошков присутствует гексагональный карбид вольфрама α -WC, a кубическая И гексагональная фазы кобальта. Пиков, также соответствующих фазе W₂C, оксидам WO_x и α-W не обнаружено. Пики, соответствующие монокарбиду вольфрама α-WC. уширены И частично перекрываются друг с другом в области больших углов дифракции. Параметры элементарной ячейки α -WC для синтезированных нанопорошков достаточно близки к табличным числам. В частности, для порошков WC-0.3%Со без добавления графита, с 0.3вес.%С и 0.5вес.%С параметры элементарной ячейки монокарбида вольфрама составили 2.9058, 2.9061 и 2.9064 Å, соответственно. свидетельствующие об увеличении Аналогичные результаты, параметра элементарной ячейки монокарбида вольфрама при введении графита были получены для порошков с большим содержанием кобальта: для порошков WC-0.6%Со с добавкой 0, 0.3 и 0.5вес.%С параметры элементарной ячейки составили 2.9056, 2.9055 и 2.9057 Å, соответственно.

После перемешивания рентгеновские пики кобальта практически не видны, что, по нашему мнению, свидетельствует о его равномерном распределении по

поверхности наночастиц монокарбида вольфрама. Отметим также, что процесс перемешивания привел к снижению интенсивности и дополнительному уширению пиков монокарбида вольфрама, что может свидетельствовать о деагломерации нанопорошков WC-Co в процессе размола, а также формированию дополнительных внутренних напряжений в наночастицах α-WC [15].

Анализ рентгенограмм показывает, что размер области когерентного рассеяния в нанопорошках WC-Co составляет $D_{XRD} \sim 18-20$ нм. Это в несколько раз меньше, чем средний размер частиц, рассчитанный на основании анализа данных по удельной поверхности методом ВЕТ ($R_0 \sim 95$ нм). По нашему мнению, это связано с тем, что в процессе восстановительного отжига в водороде произошло подспекание нескольких наночастиц в одну более крупную частицу, на поверхность которой уже впоследствии был нанесен кобальт.





Рисунок 4.9 – Рентгеновские дифрактограммы плазмохимических нанопорошков WC-0.3%Co (а), WC-0.6%Co (б) и WC-1%Co (в) с различным содержанием графита

На Рисунке 4.10 представлена зависимость усадки L и скорости усадки S от температуры нагрева (T) плазмохимических нанопорошков WC-Co с различным содержанием углерода.

Характер зависимости L(T) для нанопорошков WC-0.3%Со имеет трехстадийный характер: незначительное уплотнение (Стадия I) при низких температурах (до 700-800°С), Стадия II, на которой наблюдается интенсивная усадка в области средних температур (от 700-800°С до 1100°С) и, наконец, Стадия III области высоких температур (более 1100°С), на которой интенсивность усадки снижается. Заметно, что добавление графита в нанопорошки WC-0.3Со приводит к снижению температуры начала стадии III в область более низких температур.

Максимальные значения усадки для нанопорошков WC-0.3%Co с добавкой графита оказываются меньше, чем для исходного нанопорошка без добавления графита – как видно из Рисунок 4.10а максимальная усадка для нанопорошка WC-0.3%Co после нагрева до температуры 1300°C составляет $L_{max} = 7.67$ мм, в то время как для нанопорошков WC-0.3Co-0.3C и WC-0.3Co-0.5C она составляет ~6.6-6.7 мм после нагрева до температуры 1200°C. Отметим также, что кривые усадки L(T) для нанопорошков WC-0.3%Co с добавкой графита на стадии интенсивного уплотнения

153

имеют немонотонный характер, позволяющий говорить о двухэтапном характере стадии интенсивного уплотнения нанопорошков WC-0.3Co-C. Как видно из Рисунка 4.10, перегиб на зависимостях L(T) наблюдается при температуре ~1000 °C.

Из представленных на Рисунках 4.10в-е зависимостей L(T) и S(T) видно, что характер уплотнения нанопорошков с 0.6%Со и 1%Со подобен кинетике спекания твердых сплавов WC-0.3%Co. Представленные на Рисунках 4.10в и 4.10д зависимости усадки нанопорошков WC-0.6%Со и WC-1%Со от температуры нагрева также имеют трехстадийный характер, причем порошки с добавкой достигают максимальной величины усадки при более графита низких температурах, чем образец, спеченный из порошка без добавления графита. Максимальная усадка нанопорошков WC-0.6%Со с добавкой 0.3 и 0.5 вес.% графита составляет ~6.4-6.8 мм, что несколько ниже, чем максимальная усадка для нанопорошка WC-0.6Co не содержащего добавку графита (L_{max} ~ 7.4 мм). Внесение углерода в состав твердых сплавов WC-1%Co, как и в случае нанопорошков с 0.3 и 0.6 вес.%Со, приводит к снижению максимальной усадки – в нанопорошках без добавления графита величина L_{max} составляет ~7.4 мм, а в нанопорошках WC-1%Co с добавкой 0.3 и 0.5 вес.% графита – 6.55-6.60 мм.





Рисунок 4.10 – Зависимость усадки L (а, в, д) и скорости усадки S (б, г, е) от температуры нагрева нанопорошков WC-0.3%Co (а, б), WC-0.6%Co (в, г) и WC-1%Co (д, е)

Сравнивая кривые усадки L(T) для различных твердых сплавов можно отметить, что повышение содержания кобальта (при той же концентрации графита) приводит к снижению температуры окончания стадии интенсивного уплотнения – как видно из сравнения Рисунков 4.10, температура окончания стадии интенсивного уплотнения для нанопорошков WC-0.3%Co с добавкой 0.3 и 0.5 вес.% графита составляет 1080-1100 °C, а для нанопорошков WC-0.6%Co с тем же содержанием графита окончание стадии интенсивной усадки наблюдается в интервале температур 1040-1060 °C. Аналогичное влияние оказывает увеличение концентрации углерода (графита) в нанопорошках WC-Co - например, температура

окончания стадии интенсивной усадки для нанопорошков WC-1%Co с добавкой 0.3 и 0.5 вес.% графита составляет 1015-1030 °C, что на 25-30 °C меньше, чем для нанопорошков WC-0.6%Co и на 65-80 °C меньше, чем для нанопорошков с 0.3%Co с тем содержанием графита.

Анализ представленных в Таблице 4.1 результатов показывает, что введение графита приводит к снижению плотности твердого сплава. Плотность твердого сплава WC-0.3%Co после спекания при температуре 1300 °C составляет 15.351 г/см³~ 97.69% от теоретической плотности (Таблицу 4.1). Введение графита в количестве 0.3 и 0.5 вес.% приводит к снижению плотности твердого сплава спеченного при температуре 1200 °C до 14.986 г/см³ (~97.0%) и до 14.471 г/см³ (~94.81%), соответственно. Аналогичные результаты были получены для твердых сплавов с 0.6 и 1%Co. Как видно из Таблицы 4.1, плотность образцов твердого сплава WC-0.6%Co спеченных без добавления графита, а также с 0.3 и 0.5 вес.% графита составляет 15.227 г/см³ (~97.0%), 14.995 г/см³ (~97.24%) и 14.382 г/см³ (~94.39%), соответственно. Плотность твердых сплавов WC-1%Co уменьшается от 15.191 г/см³ (~97.07%) до 14.673 г/см³ (~96.58%) при увеличении содержания графита от 0 до 0.5 вес.%. Полученный результат косвенно подтверждает описанный выше эффект снижения максимальной величины усадки при добавлении в твердый сплав графита.

Рентгенофазовый анализ поверхностных слоев спеченных образцов показал, что в составе твердых сплавов без добавления графита присутствует гексагональный монокарбид вольфрама α-WC, а также кубический тройной карбид (η-фаза) состава Co₃W₃C (PDF №01-078-4940, ICSD №166747) (Рисунки 4.11а, 4.12а, 4.13а). Массовая доля частиц η-фазы составляет ~1% для твердого сплава WC-0.3%Co и ~3% для твердого сплава WC-0.6%Co. Добавление графита в состав нанопорошков WC-(0.3, 0.6, 1)%Co подавляет образование η-фазы - как видно из Рисунков 4.11а, 4.12а, 4.13а, на дифрактограммах поверхностных слоев образцов твердых сплавов WC-Co с добавлением 0.3 и 0.5% графита пики соответствующие η-фазе отсутствуют. Максимальное содержание частиц η-фазы в поверхностном слоев образцов твердого сплава WC-1%Co-0.5%C не превышает 0.5 вес.%. Пики, относящиеся к фазе кубического β-Со или η-фазы, незначительно превышают уровень фона и трудно идентифицируемы. Уширение рентгеновских пиков α-WC в спеченных твердых сплавах намного меньше, чем в нанопорошковых композициях WC-1%Co.



Рисунок 4.11 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности (а) и центрального слоя (б) образцов твердых сплавов WC-0.3%Со с различным содержанием углерода



Рисунок 4.12 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности (а) и центрального слоя (б) образцов твердых сплавов WC-0.6%Со с различным содержанием

углерода





Рисунок 4.13 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности (а) и центрального слоя (б) образцов твердых сплавов WC-1%Со с различным содержанием углерода

Фазовый состав центральных слоев спеченных твердых сплавов, спеченных с добавкой углерода более сложен (Рисунки 4.116, 4.126, 4.136). Во-первых, следует отметить, что в центральной зоне образцов с добавкой 0.3% и 0.5% графита частицы η-фазы имеют состав Co₆W₆C (PDF №01-078-3752, ICSD №165459). Это достаточно неожиданный результат, поскольку традиционно фаза Co_6W_6C наблюдается более температурах при низких вакуумного отжига плазмохимических нанопорошков WC-Co [134]. Отметим также, что при спекании твердых сплавов без добавления графита в центральной части образцов **η-**фаза состава $Co_3W_3C^{10}$. Вероятно наблюдалась преимущественно это обусловлено тем, что твердые сплавы с добавкой графита спекались при более низких температурах (на 100°С), чем твердые сплавы WC-(0.3, 0.6, 1)%Со. Во вторых следует отметить, что увеличение содержания графита до 0.5% не привело к полному исчезновению пиков η-фазы – как видно из Рисунков 4.116, 4.126, 4.136,

¹⁰ За исключением твердого сплава WC-0.3%Со, в котором наблюдалось образование частиц состава Со₃W₉C₄ (PDF №00-006-0616, ICSD №16888).

интенсивность этих пиков очень низка, но они достаточно надежно обнаруживаются в заданных режимах рентгенодифракционного эксперимента.

Явной зависимости параметра элементарной ячейки монокарбида вольфрама от содержания углерода установить не удалось – для твердых сплавов WC-0.3%Co увеличение содержания графита от 0 до 0.5% приводит к снижению параметра *a* от 2.9066 Å до 2.9058 Å, а в твердых сплавах с 0.6% и 1%Co аналогичное увеличение содержания графита приводит к повышению параметра элементарной ячейки α-WC от 2.9058 Å до 2.9063 Å и от 2.9061 Å до 2.9064 Å, соответственно.

На Рисунке 4.14 представлены электронно-микроскопические изображения микроструктуры поверхностных слоев спеченных образов. Видно, что образец твердого сплава WC-0.3Co без добавления графита имеет неоднородную микроструктуру, в которой присутствуют аномально крупные продолговатовытянутые зерна, по границам которых располагаются крупные поры. Образцы, спеченные с добавлением свободного углерода, имеют однородную мелкозернистую структуру, средний размер зерен в которой составляет d_{cp} = 1.5 мкм и практически не зависит от содержания кобальта. Аналогичные результаты были получены при исследовании твердых сплавов WC-0.6%Со и WC-1%Со – как видно из Рисунка 4.14 в образцах без добавки графита наблюдается аномальный рост зерен, который отсутствует в образцах образцов с добавкой 0.3 и 0.5 вес.% графита. Средний размер вытянутых зерен карбида вольфрама в образцеWC-0.6%Со достигает нескольких десятков микрон (Рисунок 4.14а). Средний размер зерен в твердых сплавах WC-0.6%Со с добавкой 0.3 вес.% графита (Рисунок 4.14д) и 0.5 вес.% графита (Рисунок 4.14e) оказывается намного меньше и составляет ~1-2 мкм. Средний размер зерна в поверхностном слое твердого сплава WC-1%Co-0.5%C составляет ~1-2 мкм.



Рисунок 4.14 – Микроструктура поверхностных слоев образцов твердых сплавов WC-0.3%Co (а, в, г), WC-0.6%Co (д, е) и WC-1%Co (б, ж, з) без графита (а, б) и с добавкой 0.3% (в, д, ж), 0.5% (г, е, з) графита

На Рисунке 4.15 представлены изображения микроструктуры центрального слоя образцов сверхнизкокобальтовых твердых сплавов с различным содержанием кобальта и графита. Анализ представленных изображений показывает, что введение графита приводит к резкому измельчению структуры твердых сплавов и формированию достаточно однородной мелкозернистой структуры. Аномально крупные зерна в структуре сверхнизкокобальтовых твердых сплавов отсутствуют. Обращает на себя внимание, что поры распределены достаточно неоднородно – на рисунках видны участки беспористой структуры размером в несколько десятков микрон, которые окружены фрагментами структуры с повышенной пористостью. С увеличением содержания кобальта повышается размер и объемная доля фрагментов беспористой структуры, что позволяет сделать вывод 0 неравномерном распределении кобальта в структуре спеченных твердых сплавов. Средний размер вытянутых зерен в центральной зоне образцов твердых сплавах с 1%Со и 0.5%С не превышает ~1-1.5 мкм (Рисунок 4.15).







Рисунок 4.15. Микроструктура центральных слоев сплавов WC-0.3%Co (а, в, г), WC-0.6%Co (д, е) и WC-1%Co (б, ж, з) без графита (а, б) и с добавкой 0.3% (в, д, ж), 0.5% (г, е, з) графита. РЭМ

Результаты исследований механических свойств поверхности спеченных образцов WC-0.3%Со показывают, что увеличение содержания графита от 0 до 0.5 вес.% приводит к снижению микротвердости H_v от 20.5 ГПа до 18.9 ГПа с одновременным повышением трещиностойкости K_{1C} от 7.1 до 10.6 МПа·м^{1/2}.

Значения твердости и трещиностойкости центральных слоев исследуемых образцов, представленных в Таблице 4.1, идентичны результатам полученным с поверхности. В центральном слове микротвердость также уменьшается с 20.3 до 19.1 ГПа, а трещиностойкость увеличивается с 4.8 до 8.7 МПа·м^{1/2} при увеличении содержания графита в составе нанопорошков с 0 до 0.5вес.%, соответственно.

Увеличение содержания кобальта от 0.3% до 0.6% не приводит к существенному снижению твердости и повышению трещиностойкости сверхнизкокобальтовых твердых сплавов (Таблица 4.1). Увеличение содержания графита от 0.3 до 0.5 вес.% приводит к снижению микротвердости поверхностного слоя от 20.5 ГПа до 17.2 ГПа и центрального слоя от 20.2 ГПа до 19.5 ГПа, соответственно, а также к незначительному повышению трещиностойкости поверхностного слоя от 9.1 до 9.7 МПа·м^{1/2} и снижению К_{1С} в центральных слоях от 10.4 до 8.0 МПа·м^{1/2} (Таблица 4.1).

4.3 Анализ результатов

4.3.1 Влияние кобальта

а) Результаты исследований микроструктуры и механических свойств

Обобщение представленных в Таблице 4.1 результатов показывает, что с увеличением концентрации кобальта уменьшается абсолютное и относительное значение плотности спеченных образцов. Полученный результат, по нашему мнению, является следствием увеличения содержания частиц η-фазы в твердых сплавах, которые имеют более низкую теоретическую плотность (14.48 г/см³ для Co₃W₃C).

Здесь же следует отметить, что РФА показал заметное различие в фазовом составе поверхностного и центрального слоев спеченных твердых сплавов. РФА поверхностных слоев спеченных твердых сплавов показал, что внесение и увеличение содержания кобальта в составе исходных порошков приводит к подавлению образования частиц фаз W₂C и частиц η-фазы – пики данных фаз имеют очень низкую интенсивность и трудно различимы над уровнем фона (массовая доля частиц менее 0.5%). Рентгенофазовый анализ центральных слоев

показал, что частицы η-фазы присутствуют во всех спеченных твердых сплавах, причем ее содержание увеличивается с увеличением содержания кобальта, а пики хорошо идентифицируемы, по сравнению с поверхностным слоем. Как уже отмечалось в главе 3, данный эффект может быть связан с диффузией углерода из графитовой оснастки в поверхностные слои образцов при ЭИПС. Поскольку η-фаза образуется в твердых сплавах из-за недостатка углерода [15], то интенсивная диффузия углерода в процессе ЭИПС от графитовой оснастки в поверхностные слои образцов подавляет ее образование. Однако, невысокие температуры спекания и отсутствие выдержки при максимальной температуре спекания являются недостаточными для диффузии углерода до центральных слоев образца, что и проводит к обнаружению методом РФА частиц η-фазы в центральном сечении образцов.

Обобщение результатов электронно-микроскопических исследований показало, что добавление 0.3вес. «Со в состав нанопорошка чистого карбида вольфрама приводит к появлению аномальных зерен в структуре поверхностного слоя твердых сплавов. В образце керамики из карбида вольфрама средний размер зерен составляет ~0.2-0.3 мкм, в то время как в твердом сплаве WC-0.3%Со средний размер зерна увеличивается в процессе спекания до 25 мкм, а в структуре присутствует значительная объемная доля (~80%) аномально крупных зерен размером 40-50 мкм (Рисунок 4.5). Дальнейшее увеличение содержания кобальта до 1 вес.% приводит к уменьшению среднего размера зерна и уменьшению доли аномально крупных зерен до ~4.5 мкм и 45%, соответственно. Данные результаты хорошо соответствуют данным работ [52, 237], в которых были изучены особенности эволюции микроструктуры твердых сплавов с содержанием 0.3-0.8 вес. %Со и было показано, что в данной интервале концентраций кобальта при жидкофазном спекании наблюдается аномальный рост зерен, а дальнейшее повышение содержания кобальта на 0.2%Со приводит к уменьшению среднего размера зерна в структуре спеченных твердых сплавов и снижению объемной доли аномально крупных зерен. Этот эффект связан с неоднородным смачиванием кобальта границ частиц WC, в следствие чего, происходит образование прямых

границ зерен WC/WC, являющиеся областями начала интенсивного роста зерен карбида вольфрама в приоритетных кристаллографических ориентациях, приводят к появлению зерен прямоугольной вытянутой формы.

Из Таблицы 4.1 видно, что происходит снижение значения твердости поверхностных слоев от 28.8 ГПа до 20.5 ГПа при увеличении содержания кобальта от 0 до 0.3%. Дальнейшее увеличение содержания кобальта приводит к значительному снижению твердости до 11.4 и 15.4 ГПа при добавлении 0.6% и 1%Со, соответственно. Величина трещиностойкости поверхностных слоев спеченных образцов увеличивается от 4.8 до 7.1 МПа·м^{1/2} с добавлением к чистому карбиду вольфрама 0.3%Со. Дальнейшее увеличение содержания кобальта не приводит к заметному изменению трещиностойкости спеченных образцов. Это может быть связано с неравномерным распределением кобальта в процессе твердофазного спекания твердых сплавов, при котором распространение кобальта между частицами WC происходит только с помощью пластической деформации (вязкого течения) [143].

В заключение следует отметить, что физико-механические свойства полученных сверхнизкокобальтовых твердых сплавов весьма высоки – в частности, твердость твердого сплава WC-0.3%Co составляет ~20.5 ГПа, а трещиностойкость по Палмквисту – $K_{IC} = 7.1 \text{ M}\Pi a \cdot m^{1/2}$. Полученный результат свидетельствует, по нашему мнению, об эффективности совместного использования технологии ЭИПС и химико-металлургического метода нанесения ультратонких слоев металлической фазы на поверхность синтезированных наночастиц карбида вольфрама.

б) Анализ механизмов спекания

Обобщение представленных на Рисунке 4.10 зависимостей усадки от температуры нагрева показывает, что зависимости L(T) имеют традиционный трехстадийный характер. Определим механизмы диффузии, определяющие интенсивность залечивания пор на второй и третьей стадиях спекания, определяющих параметры микроструктуры и физико-механические свойства спеченных образцов сверхнизкокобальтовых твердых сплавов.

Как уже было показано в Главе 3, интенсивность спекания нанопорошков монокарбида вольфрама на Стадии II лимитируется скоростью зернограничной диффузии, а наличие двух максимумов на зависимости $\ln(T\partial \epsilon/\partial T) - T_m/T$ обусловлено агломерированностью нанопорошков α-WC (см. также [71]).

Также в Главе 3 было отмечено, что наблюдающиеся на Стадии I аномально низкие значения энергии активации (~1.5-2.5 kT_m) для нанопорошков карбида вольфрама связаны с процессом перегруппировки частиц за счет проскальзывания друг относительно друга.

Данный вывод косвенно подтверждается результатами исследований усадки сверхнизкокобальтовых порошков WC-Co в режиме изотермической выдержки (Рисунок 4.8). Предположим, что скорость изотермической усадки порошка на стадии линейного изменения L(t) будет пропорциональна скорости усадки $\dot{L}(t) \sim \dot{\varepsilon}$, которая экспоненциально зависит от температуры $\dot{\varepsilon} \sim Aexp(-Q_s/kT)$. В этом случае энергия активации процесса может быть найдена по углу наклона зависимости скорости усадки от обратной гомологической температуры в полулогарифмических координатах $\ln(\dot{\varepsilon}) - T_m/T$. Проведенные оценки показывают, что энергия активации уплотнения (ползучести) нанопорошков WC-Co в режиме изотермической усадки при температурах 750-850 °С оказывается аномально низка и при увеличении содержания кобальта от 0.3 до 1 вес.% повышается от ~2.5 до 3-3.5 kT_m. Отметим также, что плотность образцов после 1-часовой изотермической выдержки достаточно мала. Полученные значения энергии активации ползучести являются аномально низкими. По нашему мнению, полученный результат свидетельствует о том, что на данной стадии в режиме изотермической выдержки продолжается процесс перегруппировки частиц α-WC, который затруднен процессом распада монокарбида вольфрама (см. [60]). Повышение кажущейся энергии активации при увеличении содержания кобальта обусловлено увеличением объемной доли высокопластичной фазы (кобальта), затрудняющей процесс проскальзывания частиц WC-Co, друг относительно друга.

На Рисунке 4.16 представлены зависимости ln(T∂ε/∂T) – T_m/T для нанопорошков карбида вольфрама и сверхнизкокобальтовых твердых сплавов WC-

167

(0.3, 0.6, 1)%Со. Видно, что зависимости $\ln(T\partial \epsilon/\partial T) - T_m/T$ для исследуемых нанопорошков имеют трехстадийный характер с максимумом, свидетельствующим в соответствии с [108, 231], о возможности смены механизма уплотнения порошков при ЭИПС. Стоит отметить, что величина коэффициента *m* зависит от типа доминирующего механизма диффузии в условиях неизотермического спекания (*m* = 1/3 - для зернограничной диффузии, *m* = 1/2 - для объемной диффузии, *m* = 1 для вязкого течения [231]).

Для сверхнизкокобальтовых твердых сплавов с 0.3, 0.6 и 1 вес.%Со значения эффективной энергии активации на Стадии II составляют $mQ_{s2} \sim 11 \text{ kT}_m$, 10 kT_m и 9 kT_m, соответственно (Таблица 4.1). Полученные значения в случае m = 1 (см. [234]) достаточно близки к энергии активации диффузионной ползучести кобальта, лимитируемой скоростью зернограничной диффузии (ползучесть по Коблу) [147].



Рисунок 4.16 – Зависимость ln(T∂ε/∂T) – T_m/T для различных порошков при ЭИПС: (а) порошки карбида вольфрама, (б) порошки WC-Co. Анализ спекания на Стадии II

Отметим также, что в работе [234], энергия активации ЭИПС для плазмохимических нанопорошков с повышенным содержанием кобальта WC-Co, рассчитанная с помощью модели Янга-Катлера, составила $Q_{s2} \sim 7-8$ kT_m что хорошо

соответствует результатам, описанным в данной главе. Аналогичные значения энергии активации диффузионной ползучести были получены в работах [238, 239]. Снижение энергии активации спекания на Стадии II обусловлено, вероятно, повышенной объемной долей межфазных границ «карбид вольфрама WC – γ-фаза (Co)», через которую идет процесс диффузии атомов углерода и вольфрама.

Стоит отметить, что в интервале температур 900-1100 °C происходит диффузия атомов углерода и вольфрама в β-Со, что приводит к образованию γтвердого раствора вольфрама и углерода в кобальте. Малое содержание кобальта будет приводить к повышенной концентрации атомов вольфрама и углерода в γфазе и, как следствие, затруднять процесс диффузионной ползучести. Это обстоятельство, вероятно, является одной из причин того, что в данной работе были получены несколько более высокие значения энергии активации спекания (9-11 kT_m) чем в работах [234, 238, 239].

На Рисунке 4.17 представлены графики зависимости уплотнения от температуры нагрева в координатах $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (\rho / \rho_{th} - 1))) - T_m / T$ для случая неизотермического нагрева порошков на Стадии III.





Рисунок 4.17 – Зависимость ln(T∂ε/∂T) – T_m/T для различных порошков при ЭИПС: (а) порошки карбида вольфрама, (б) порошки WC-Co. Анализ спекания на Стадии II

Зависимость ln(ln(α·ρ/ρ_{th}/(ρ/ρ_{th}-1)) – T_m/T для (а) карбида вольфрама и (б) сверхнизкокобальтовых твердых сплавов. Анализ спекания на Стадии III

Из анализа представленных на Рисунке 4.17 графиков видно, что зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1)) - T_m/T$ имеют двухстадийный характер, причем энергия активации на Стадии III-1 ($Q_{s3(1)} = 15-20$ kT_m) оказывается заметно больше, чем энергия активации спекания на финальной стадии (Стадия III-2), на которой

наблюдается достаточно заметное снижение энергии активации ЭИПС до $Q_{s3(2)} \sim 6$ -8 kT_m. С увеличением содержания кобальта от 0.3 до 1 вес.% энергия активации спекания на Стадии III-1 монотонно снижается от 20 kT_m до 15 kT_m (Рисунок 4.19) Отметим, что значения энергии активации на Стадии III-1 ($Q_{s3(1)} = 15-20 \text{ kT}_{\text{m}} \sim 225$ -300 кДж/моль при T_{m(Co)} = 1773 К) оказываются достаточно близки к энергии активации диффузионной ползучести, скорость которой лимитируется скоростью объемной диффузии (~ 273 кДж/моль [238]). Энергия активации спекания на Стадии III-2 слабо зависит от содержания кобальта (Рисунок 4.18) и оказывается близка к энергии активации спекания нанопорошков чистого карбида вольфрама на Стадии III-2 (Рисунок 4.17а). Это свидетельствует о том, что в процессе спекания произошло частичное разрушение непрерывной системы межфазных границ на основе у-фазы за счет интенсивной миграции границ зерен и пластического перераспределения кобальта в тройные стыки границ зерен. В результате этого, припекание частиц карбида вольфрама друг к другу на Стадии III-2 происходит преимущественно по межзеренным границам WC/WC, на которых присутствуют ультратонкие слои η-фазы.



Рисунок 4.18 – Зависимость энергии активации ЭИПС карбида вольфрама от содержания кобальта

Таким образом, процесс высокоскоростного спекания сверхнизкокобальтовых твердых сплавов можно представить В виде последовательной смены следующих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) -> спекание частиц WC-Co за счет диффузионной ползучести кобальта по Коблу, интенсивность которой определяется зернограничной диффузии (Стадия скоростью II) \rightarrow спекание за счет диффузионной ползучести, скорость которой лимитируется скоростью объемной диффузии в кобальте (Стадия III-1) -> спекание частиц карбида вольфрама по межзеренным границам WC/WC в условиях интенсивного роста зерен (Стадия III-2).

4.3.2 Влияние углерода

а) Результаты исследований микроструктуры и механических свойств

Анализ представленных в Таблице 4.1 данных показывает, что с увеличением содержания графита в составе плазмохимических нанопорошков WC-Co наблюдается уменьшение абсолютной и относительной плотности твердых сплавов, полученных методом ЭИПС. Из Рисунка 4.19 видно, что с увеличением содержания графита от 0 до 0.5% относительная плотность сверхнизкокобальтовых твердых сплавов уменьшается на ~2-3%. Полученный результат хорошо соответствует результатам исследований влияния графита на кинетику спекания нанопопорошков WC-Co – введение графита приводит к снижению максимальной усадки нанопорошков L_{max} и одновременному «смещению» зависимостей L(T) в область более низких температур нагрева. Это позволяет сделать вывод, что введение графита приводит к симещению усадки и смещению характерных температур окончания стадии интенсивной усадки (Стадия II) в более низкотемпературную область.



Рисунок 4.19 – Зависимость относительной плотности твердых сплавов от содержания графита

Результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры твердых сплавов показали, что с увеличением содержания графита в составе плазмохимических нанопорошков WC-Co происходит снижение интенсивности образования и роста аномально крупных зерен карбида вольфрама. Для всех трех концентраций кобальта (0.3, 0.6 и 1вес.%) установлено, что увеличение содержания графита от 0 до 0.5вес.% приводит к уменьшению среднего размера зерна от ~8 мкм до 1-2 мкм. Это позволяет сделать вывод о том, что внесение свободного углерода стабилизирует зеренную структуру сверхнизкокобальтовых твердых сплавов, тем самым делая распределение зерен по размерам более гомогенным.

Формирование более мелкозернистой структуры в твердых сплавах с добавкой графита, видимо является основной причиной смещения оптимальных температур усадки в более низкотемпературную область. Кроме этого, низкотемпературное спекание твердых сплавов с графитом, вкупе с малой продолжительностью процесса спекания, является одной из причин того, что методом РФА одновременно с частицами η-фазы состава Co₃W₃C обнаруживаются частицы состава Co₆W₆C. Высокие скорости нагрева приводят к тому, что эти

173

частицы обнаруживаются при более высоких температурах спекания, чем в случае длительных отжигов в вакууме плазмохимических нанопорошков [134].

Рентгенофазовый анализ поверхности спеченных образцов показал, что добавление 0.3 и 0.5вес. %С в состав плазмохимических нанопорошков с разным содержанием кобальта подавляет образование η-фазы, что хорошо согласуется с литературными данными [15, 240]. Вместе с тем, в центральной части спеченных образцов методом РФА обнаруживаются низкоинтенсивные пики η-фазы. Отметим, что, спекание в графитовых пресс-формах приводит к заметному насыщению поверхности образцов углеродом. Это означает, что для полной стабилизации УМЗ микроструктуры В центральной образцов части сверхнизкокобальтовых твердых сплавов и полного устранения частиц η-фазы при ЭИПС необходимо использовать бо́льшие концентрации графита (углерода).

Анализируя данные, представленные в Таблице 4.1, видно, что увеличение добавки графита от 0.3 до 0.5% приводит к уменьшению микротвердости и увеличению минимальной трещиностойкости спеченных образцов в среднем на 2-3 ГПа и 1-2 МПа·м^{1/2}, соответственно. Мы предполагаем, что это обусловлено, в первую очередь, уменьшением содержания частиц η-фазы в структуре спеченных твердых сплавов, которая, как известно [47], отрицательно влияет на их физикомеханические свойства.

б) Анализ механизмов спекания

На Рисунке 4.20 представлены зависимости $\ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ для плазмохимических нанопорошковWC-Co с различным содержанием кобальта и графита. Зависимости $\ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ для нанопорошков WC-Co с содержанием 0.6% и 1% кобальта имеют обычный двухстадийный характер с максимумом, который, согласно [71, 108, 231], свидетельствует о смене механизма спекания. Температура, соответствующая максимуму зависимости $\ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$, при увеличении концентрации кобальта от 0.3 до 1% вес.% уменьшается от 1050 до 950 °C.



Рисунок 4.20 – Зависимости ln(T∂ε/∂T) – T_m/T для плазмохимических нанопорошков WC-0.3%Co (а), WC-0.6%Co (б), WC-1%Co (в) с различным содержанием графита. Содержание графита указано на рисунках

Зависимости $\ln(T\partial \epsilon/\partial T) - T_m/T$ для нанопорошков WC-0.3%Co имеют более сложный характер - на них наблюдается два максимума, причем температура первого максимума близка к температуре перегиба на зависимостях L(T) на стадии интенсивной усадки (Рисунок 4.20а). По нашему мнению, причиной наблюдаемого эффекта является малое количество кобальта и его неравномерность распределения в объеме порошков WC-Co, которое не позволяет сформировать непрерывную систему межфазных границ «карбид вольфрама - у-фаза» в спеченном твердом сплаве. Вследствие этого, скорость процесса уплотнения нанопорошков WC-0.3%Со определяется интенсивностью одновременно протекающих процессов припекания частиц карбида вольфрама друг к другу (за счет диффузии по границам зерен карбида вольфрама) и интенсивностью процесса диффузии атомов вольфрама и углерода через у-фазу. То, что данный эффект наиболее заметен в твердых сплавах с добавкой графита, обусловлено стабилизирующим влиянием избыточного углерода на рост зерен (см. выше). Это увеличивает общую протяженность границ зерен в твердом сплаве и, очевидно, не позволяет сформировать непрерывную систему межфазных границ из-за недостатка объемной доли у-фазы. По нашему мнению, при ЭИПС твердого сплава WC-0.3%Со сначала, при более низких температурах, имеет место спекание частиц за счет диффузии через у-фазу, а при более высоких температурах – за счет диффузии по границам зерен карбида вольфрама.

В Таблице 4.1 представлены значения эффективной энергии активации ЭИПС нанопорошковых композиций WC-Co с различным содержанием кобальта и углерода. В соответствии с результатами, описанными ранее в настоящей работе, величина коэффициента *m* может быть принята равной m = 1, что соответствует случаю пластического течения кобальта [108, 234, 239]. Проведенные оценки показывают, что энергия активации ЭИПС нанопорошков WC-0.3%Со на стадии интенсивной усадки составляет $Q_{s2} \sim 11$ kT_m. Энергия активации ЭИПС нанопорошков WC-0.3%Со с добавкой 0.3 и 0.5% графита, определенная по углу наклона зависимости ln(T $\partial \epsilon/\partial T$) –T_m/T вблизи первого максимума составляет ~ 7 и

~8 kT_m, соответственно. Аналогичные значения энергии активации ЭИПС для Стадии II были получены для твердых сплавов с 0.6% и 1%Со (Таблица 4.1).

Полученный результат позволяет сделать вывод, что интенсивность усадки на Стадии II определяется скоростью пластического течения кобальта. Влияние графита проявляется путем изменения фазового состава γ-фазы – увеличения концентрации углерода в кобальте и уменьшения массовой доли частиц η-фазы, препятствующих пластическому течению γ-фазы на основе кобальта.

На Рисунке 4.21 представлены зависимости в координатах $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1)))$ для нанопорошковых композиций WC-Co с различным содержанием углерода и графита. Зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1))) - T_m/T$ для сверхнизкокобальтовых твердых сплавов имеют двухстадийный характер, причем углы наклона зависимостей $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1))) - T_m/T$ в области «низких» температур (Стадия III-1) и в области «высоких» температур (Стадия III-2) заметно отличаются. Анализируя рассчитанные значения энергии активации (Таблица 4.1), можно сделать вывод, что добавление углерода увеличивает энергию активации спекания на Стадии III-1 примерно на ~5-6 kT_m для твердых сплавов с 0.6 и 1%Co, и на ~20 kT_m для твердого сплава WC-0.3%Co. Энергия активации ЭИПС на финальной стадии уплотнения (Стадия III-2) оказывается заметно ниже и с увеличением концентрации графита снижается на ~2-3 kT_m для всех сверхнизкокобальтовых твердых сплавов.

Такие большие расчетные значения энергии активации ЭИПС для Стадии III-1 для твердых сплавов с добавкой графита могут быть связаны с образованием в процессе спекания частиц η-фазы, в которых диффузия атомов углерода и вольфрама может быть затруднена (по сравнению с кобальтом). Тройные карбиды в данных системах образуются из-за недостатка углерода в данных температурных интервалах 1000-1200°С [15]. Особенно интенсивно образование частиц η-фазы протекает в условиях избыточного кислорода [15, 134]. Отметим также, что как показано в работе [241], частицы η-фазы могут образовывать ультратонкие межфазные слои на границе наночастиц WC-Со, в которых после перемешивания с графитом наблюдается повышенная концентрация кислорода (Таблица 4.1).

В случае спекания «окисленной» нанопорошковой композиции WC-0.3%Co, представляющей собой наночастицы карбида вольфрама покрытые ультратонкими слоями кобальта с повышенной концентрацией адсорбированного кислорода, образование частиц η-фазы приводит к практически полному «замещению» слоев кобальта и, как следствие, к образованию наночастиц со структурой «ядро α-WC – оболочка из η-фазы»¹¹.

В случае нанопорошков WC-0.6%Со и WC-1%Со (Таблица 4.1) концентрация кобальта оказывается достаточной для формирования межфазных границ, в которых участки η -фазы чередуются с участками γ -фазы на основе кобальта. Это приводит к немонотонности одновременного влияния графита и кобальта на энергию активации спекания сверхнизкокобальтовых твердых сплавов WC-Co. На Стадии III-1 скорость уплотнения нанопорошков WC-1%Со будет в значительной степени определяться уже интенсивностью ползучести, лимитируемой объемной диффузией атомов углерода и вольфрама в γ -фазе. Увеличение содержания графита будет приводить к уменьшению массовой доли частиц η -фазы окружающих наночастицы α -WC и, как следствие, может приводить к снижению энергии активации спекания. В твердых сплавах WC-0.6%Со и WC-1%Со может быть пониженное содержание кислорода, адсорбированного на поверхности плазмохимических наночастиц (Таблица 4.1). Это должно снижать интенсивность образования ультратонких слоев η -фазы окружающих наночастицы α -WC.

Энергия активации ЭИПС на Стадии III-2 оказывается достаточно близка к энергии активации диффузии углерода по границам зерен карбида вольфрама [72].

¹¹ При T_m = 3143 К энергия активации ЭИПС на Стадии III-1 для нанопорошков WC-0.3%Со становится близка к энергии активации диффузии в карбиде вольфрама [21], что косвенно подтверждает корректность сделанного предположения.

Это позволяет сделать вывод, что скорость уплотнения на Стадии III-2 определяется интенсивностью припекания друг к другу частиц WC, причем, преимущественно, в областях с пониженным содержанием кобальта.



Рисунок 4.22 – Зависимости ln(ln(α·ρ/ρ_{th}/(ρ/ρ_{th}-1)) – T_m/T плазмохимических нанопорошков WC-0.3%Co (a), WC-0.6%Co (б), WC-1%Co (в) с различным содержанием графита. Содержание графита указано на рисунках

Обобщая результаты анализа, можно слелать процесс вывод, что высокоскоростного спекания нанопорошков WC-Co с добавкой графита сохраняет стадийность спекания, ранее описанную для сверхнизкокобальтовых твердых сплавов. Вместе с тем, в процессе смешивания нанопорошков WC-Co с графитом кислорода, происходит увеличение концентрации адсорбированного поверхности плазмохимических наночастиц. Это приводит к достаточно заметным отличиям в кинетике спекания нанопорошков WC-Co без добавки графита и нанопорошков WC-Co с малым (0.3%)содержанием графита, которого недостаточно «компенсации» отрицательного влияния повышенной ДЛЯ способствующего образованию концентрации кислорода, частиц п-фазы. Увеличение содержания графита до 0.5вес.% приводит к снижению энергии активации спекания за счет снижения интенсивности образования частиц η-фазы в «окисленных» нанопорошках WC-Co, а также формирования достаточно однородной мелкозернистой микроструктуры.

Отрицательное влияние кислорода, вкупе с неравномерностью распределения кобальта в структуре спеченных твердых сплавов и недостаточным содержанием графита, не позволило, вероятно, обеспечить дальнейшее повышение физико-механических свойств сверхнизкокобальтовых твердых сплавов по сравнению с образцами, полученными без добавления графита.

Дальнейшие перспективы повышения физико-механических свойств сверхнизкокобальтовых твердых сплавов связаны, по нашему мнению, с оптимизацией концентрации графита и кобальта, а также выборе оптимальных режимов получения нанопорошковых композиций WC-Co с добавкой графита, позволяющих избежать повышения концентрации кислорода в нанопорошках. Для проведения корректных исследований структуры и свойств получаемых методом ЭИПС твердых сплавов необходим послойный контроль фазового состава
спекаемых образцов, поскольку взаимодействие твердых сплавов с графитовыми пресс-формами приводит к науглероживанию поверхности и заметным отличиям в структурно-фазовом состоянии центрального и поверхностного слоев спеченных образцов. Использование защитных покрытий¹² позволяет лишь частично решить указанную проблему и приводит к изменениям условий тепломассопереноса на границе «образец – пресс-форма» и «образец – пуансон».

4.4 Выводы по Главе 4

1. В процессе ЭИПС нанопорошков WC-(0.3, 0.6, 1)вес.%Со происходит науглероживание поверхности, что приводит к различиям в фазовом составе и физико-механических свойств поверхностного и центрального областей твердых сплавов. Показано, что в центральной части образцов сверхнизкокобальтовых твердых сплавов присутствует ~2-4% частиц η-фазы, количество которых незначительно увеличивается с повышением концентрации кобальта. Показано, что в образцах, спеченных в режиме изотермической выдержки при температурах 750-850 °C встречаются частицы η-фазы трех модификаций: $Co_3W_9C_4$ (только в сплаве с 0.3%Co), Co_6W_6C и Co_3W_3C (в твердых сплавах с 0.6 и 1%Co).

2. Полученные методом ЭИПС образцы имеют высокую плотность (96.4-98.4% от теоретической величины), мелкозернистую структуру и высокие механические свойства: твердость твердого сплава WC-0.3%Co составляет ~20.5 ГПа, а величина трещиностойкости по Палмквисту – K_{IC} = 7.1 МПа·м^{1/2}. Полученный результат свидетельствует, по нашему мнению, об эффективности совместного использования технологии ЭИПС и химико-металлургического метода нанесения ультратонких слоев металлической фазы на поверхность синтезированных наночастиц карбида вольфрама.

3. Процесс высокоскоростного спекания УМЗ сверхнизкокобальтовых твердых сплавов можно последовательно представить в виде последовательной

¹² например, напыление спреем покрытия из нитрида бора BN на внутреннюю поверхность графитовых пресс-форм и поверхность пуансонов

смены следующих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) \rightarrow спекание частиц WC-Co за счет диффузионной ползучести кобальта по Коблу, интенсивность которой определяется скоростью зернограничной диффузии (Стадия II) \rightarrow спекание за счет диффузионной ползучести, скорость которой лимитируется скоростью объемной диффузии в кобальте (Стадия III-1) \rightarrow спекание частиц карбида вольфрама по межзеренным границам WC/WC в условиях интенсивного роста зерен (Стадия III-2).

4. В процессе ЭИПС плазмохимических нанопорошков WC-Co с добавкой графита происходит науглероживание поверхности спекаемых образцов за счет взаимодействия твердого сплава с материалом графитовой пресс-формы. Это приводит к различиям в структуре и свойств поверхностных и центральных слоев спекаемых образцов. Отмечено, что концентрации 0.5% графита недостаточно для полного исчезновения частиц η-фазы в центральной части образцов твердых сплавов (на глубине ~ 300 мкм от поверхности).

5. графита приводит к формированию мелкозернистой Введение структуры (подавлению аномального роста зерен) и снижению интенсивности образования частиц η-фазы. Отмечено, что в поверхностном слое спеченных образцов наблюдается образование частиц η-фазы состава Co₃W₃C, в то время как образцов В центральных слоях методом PΦA обнаружены частицы «низкотемпературной» η-фазы состава Co₆W₆C. Высказано предположение, что образование частиц η-фазы состава Со₆W₆C в твердых сплавах с добавкой графита обусловлено снижением характерных температур спекания, а также снижением общей продолжительности процесса спекания по сравнению с традиционным вакуумным отжигом плазмохимических нанопорошков.

6. Процесс высокоскоростного ЭИПС плазмохимических нанопорошков WC-Co с добавкой графита сохраняет стадийность спекания, ранее описанную в для сверхнизкокобальтовых твердых сплавов. Особенности эволюции структуры сверхнизкокобальтовых твердых сплавов с добавкой графита обусловлены одновременным влиянием (i) повышенной концентрации кислорода,

182

адсорбирующегося на поверхности плазмохимических наночастиц WC-Co при перемешивании, а также (ii) влиянием графита, приводящего к снижению энергии активации спекания за счет снижения интенсивности образования частиц η-фазы в «окисленных» нанопорошках WC-Co, а также формирования достаточно однородной мелкозернистой структуры.

7. За счет совместного использования технологии плазмохимического синтеза наночастиц карбида вольфрама, химико-металлургического метода получения нанокомпозитных частиц WC-Co и технологии электроимпульсного плазменного спекания получены образцы сверхнизкокобальтовых твердых сплавов с добавкой графита, обладающие однородной мелкозернистой структурой (средний размер зерна ~1-2 мкм), повышенной плотностью (не менее 98%) и повышенными механическими свойствами. Для образца твердого сплава WC-0.6%Co-0.3%C величина твердости составляет $H_v = 20.2-20.5$ ГПа при величине минимальной трещиностойкости $K_{IC} = 9.2-10.4$ МПа·м^{1/2}.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

5.1 Постановка задачи

Мелкозернистые керамики на основе карбида вольфрама обладают высокой Виккерсу (H_v) превышающей 30 ГПа, твердостью по И повышенной трещиностойкостью (K_{IC}), превышающей 4-5 МПа·м^{1/2}. Указанная совокупность характеристик обеспечивает возможность применения данных материалов в станкостроении, для изготовления керамического режущего инструмента, предназначенного для чистовой обработки конструкционных материалов. Отметим, что отсутствие в составе керамики легкоплавкой металлической фазы (например, кобальта в твердых сплавах WC-Co), позволяет применять данные материалы при более высоких температурах, а в случае станкостроения – проводить резание при более высоких скоростях обработки.

Для дальнейшего повышения механических свойств карбида вольфрама в него добавляют частицы оксидов, карбидов и нитридов. Спекание карбида вольфрама до теоретической плотности затруднено, из-за чего в структуре керамики присутствуют микропоры, являющиеся источниками зарождения микротрещин. Введение дисперсных частиц в карбид вольфрама позволит повысить его прочность и трещиностойкость, а также позволяет регулировать коэффициент трения, являющийся важной характеристикой износостойкости керамики.

Особенностью оксида циркония с тетрагональной кристаллической решеткой (t-ZrO₂) является эффект трансформационного упрочнения, заключающийся в формировании сжимающих внутренних напряжений при деформационностимулированной перестройке тетрагональной кристаллической решетки в моноклинную. Формирование сжимающих внутренних напряжений обеспечивает повышенную трещиностойкость оксида циркония (более 10 МПа·м^{1/2}) и керамик с добавками частиц t-ZrO₂. Введение частиц t-ZrO₂ в карбид вольфрама позволит обеспечить его повышенную трещиностойкость при сохранении высокой твердости (не менее 26 ГПа), превышающей твердость режущих керамик на основе Al_2O_3 . Для изготовления керамик WC-ZrO₂ наиболее часто используют микронные или субмикронные порошки WC, в которые добавляют нанопорошок t-ZrO₂ и на этом пути достигнуты определенные успехи. Применение нанопорошков карбида вольфрама позволит, по нашему мнению, обеспечить дополнительное повышение механических свойств керамик.

данной работы является разработка и исследование Целью новых ультрамелкозернистых (YM3) дисперсно-упрочненных керамик WC- $Al_2O_3/ZrO_2/SiC.$ Для создания керамик используются технология плазмохимического синтеза нанопорошков монокарбида вольфрама и технология их высокоскоростного электроимпульсного («искрового») плазменного спекания (ЭИПС). Совокупность применения данных технологий позволит, по нашему мнению, обеспечить дальнейшее повышение механических свойств керамик на основе карбида вольфрама за счет формирования высокоплотной УМЗ микроструктуры. Ранее проведенные исследования свидетельствуют о том, что керамики на основе чистого карбида вольфрама, полученные методом ЭИПС из нанопорошков WC, обладают плазмохимических рекордным сочетанием одновременно высокой твердости (до 30-34 ГПа) и трещиностойкости (до 6 МПа·м^{1/2}). Предварительные исследования зарубежных авторов свидетельствуют о больших перспективах технологии ЭИПС для получения дисперсно-упрочненных керамических материалов WC-Al₂O₃ с повышенной прочностью и твердостью.

5.2 Описание результатов

В качестве объектов исследования в данной работе выступали нанопорошки монокарбида вольфрама α -WC, в которые вмешивалось 1, 3, 5 вес.% частиц β -SiC (Alfa Aesar, Германия), α -Al₂O₃ (Nanoe, Франция) или t-ZrO₂-3%Y₂O₃ (Nanoe, Франция). Описание процедуры подготовки порошков представлено в Главе 2.

Цилиндрические образцы диаметром 12 мм и высотой 4-6 мм спекались из порошковых прессовок массой 6-8 г в режиме непрерывного нагрева со скоростью 50°С/мин до температуры спекания T_s. Время выдержки при температуре T_s

составляло 0, 3 и 30 мин. Одноосное давление (70 МПа) прикладывалось к образцам одновременно с началом нагрева.

5.2.1 Спекание нанопорошков WC- Al_2O_3

(а) Влияние добавок оксида алюминия

Ha Рисунке 5.1 a, б представлены электронно-микроскопические изображения плазмохимических порошков карбида вольфрама в исходном состоянии. Из Рисунка 5.1а видно, что порошки образуют агломераты размеров в несколько микрон, которые состоят из индивидуальных наночастиц размером ~100 нм. Средний размер частиц α -WC, измеренный методом BET, составляет R_{BET} = 95 нм. Кольцевые электронограммы (Рисунок 5.1а) и результаты исследований методом ПЭМ при большом увеличении (Рисунок 5.16) свидетельствуют о том, что нанопорошки WC имеют кристаллическую структуру. В объеме нанопорошков видны двойники (Рисунок 5.16), а на поверхности нанопорошков WC присутствует тонкий аморфный слой (Рисунок 5.1б), который, вероятно, является оксидом вольфрама. Данный вывод качественно хорошо соответствует данным, представленным в работах [64, 235]. Наличие поверхностного оксидного слоя обуславливается, по нашему мнению, повышенную агломерированность нанопорошков WC (Рисунок 5.1а).





Рисунок 5.1 – Электронно-микроскопические изображения порошков монокарбида вольфрама (а, б), порошковых композиций WC-3%Al₂O₃ (б, в). Частицы Al₂O₃ отмечены пунктирными линиями. ПЭМ (а, б, г) и РЭМ (в)

Согласно результатам РФА, плазмохимические нанопорошки имеют состав 100% α -WC; пиков, соответствующих сторонним фазам (W₂C, β -WC, α -W и др.) не обнаружено (Рисунок 5.2). Рентгеновские пики сильно уширены, что является обычным эффектом для нанопорошковых материалов.



Рисунок 5.2 – Результаты РФА порошков карбида вольфрама и WC-Al₂O₃

На Рисунке 5.1 в, г представлены фотографии порошковых композиций WC-Al₂O₃. Анализ Рисунка 5.1в показывает, что за счет перемешивания удается добиться однородного распределения частиц оксидов. Размер частиц оксида алюминия в порошках WC-Al₂O₃ составляет ~200 нм (Рисунок 5.1г), что соответствует данным сертификата производителя.

На дифрактограммах порошков WC-Al₂O₃ присутствуют пики, соответствующие только фазе α -WC. Пиков, соответствующих α -Al₂O₃, не обнаружено (Рисунок 5.2). Это связано с тем, что корундовое число для самого интенсивного пика (101) фазы α -Al₂O₃ ($2\theta \approx 43^{\circ}$) составляет 1, для самого интенсивного пика (113) фазы α -WC ($2\theta \approx 48^{\circ}$) оказывается в 3.7 раза больше. Это означает, что для смеси порошков 50% масс. α - Al₂O₃ + 50% масс. α -WC, интенсивность пика (101) α -WC будет в 3.7 раз больше, чем интенсивность пика (113) α - Al₂O₃. При уменьшении содержания оксида алюминия до 1-3 вес.% интенсивность его пиков на дифрактограммах снижается до уровня фона.

На Рисунке 5.3 представлены температурные зависимости усадки L и скорости усадки S порошков WC-Al₂O₃. Характеристики спеченных образцов представлены в Таблице 5.1.



Рисунок 5.3 – Зависимости усадки L (закрашенные маркеры) и скорости усадки S (светлые маркеры) от температуры нагрева порошков WC с различным содержанием Al₂O₃: круг ● – 0%, ромб ♦ - 1%, квадрат ■ – 3%, треугольник ▲ –

5%

Al_2O_3 ,	С,	T ₂ ,	ρ/ρ_{th} ,	d,	W ₂ C,	H _v ,	K _{IC} ,	Энергия активации	
вес.%	вес.	°C	%	МКМ	вес.	ГПа	МПа \cdot м $^{1/2}$	ЭИПС	
	%				%	(±0.2)	(±0.3)	Q _{sII} , kT _m	Q_{sIII}, kT_m
								(кДж/моль)	(кДж/моль)
0	0	1400	99.35	0.2	8.2	27.5	4.8	9.0 (228)	8.0 (203)
1			95.4	0.2-	4.7	25.3	4.6	8.7 (221)	8.6 (218)
3	0	1450	98.1	0.3	5.9	26.5	4.9	9.3 (236)	9.0 (228)
5			96.9		4.8	24.1	4.9	9.9 (251)	7.5 (190)
1	0.2	1450	94.4	0.2-	4,7	27.5	4.3	10.0 (254)	8.7 (221)
1	0.4	1730	97.4	0.3	0.9	28.0	3.8	10.5 (266)	8.3 (211)
	0.1		96.8	0.2-	4.6	26.0	3.9	10.0 (254)	8.7 (221)
3	0.2	1450	98.3	0.3	2.6	26.1	4.1	10.5 (266)	8.3 (211)
	0.3		97.8		0.6	24.5	4.9	10.5 (266)	7.0 (177)
5	0.2	1450	92.8	0.2-	4.5	26.4	5.2	10.0 (254)	8.7 (221)
5	0.4	1750	97.1	0.3	0.8	26.1	4.9	10.5 (266)	8.3 (211)

Таблица 5.1 – Характеристики спеченных образцов

Из Таблицы 5.1 видно, что метод ЭИПС позволяет обеспечить высокую относительную плотность р/р_{th} в керамиках на основе карбида вольфрама. Плотность чистого карбида вольфрама составляет 99.35%, а увеличение содержания Al₂O₃ приводит к уменьшению относительной плотности керамик.

Как видно из Рисунка 5.3а, повышение содержания Al₂O₃ от 1 до 5% не приводит к изменению кинетики усадки порошков карбида вольфрама. Оптимальная температура спекания порошков WC-Al₂O₃ составляет 1450°C, что на 50 °C превышает температуру окончания усадки порошка WC. Зависимости L(T) имеют трехстадийный характер: незначительное уплотнение при низких температурах 600-1000 °C (Стадия I), интенсивная усадка в области средних температур нагрева 1000-1350 °C (Стадия II) и, вновь, стадия слабого изменения усадки в интервале температур от 1400 °C до T_s (Стадия III). Наблюдаемое на Рисунке 5.3а различие в абсолютных значениях усадки порошков WC и WC-Al₂O₃ связано с различной начальной массой порошковой прессовки.

Зависимость S(T) для порошков карбида вольфрама имеет обычный характер, с максимумом при температуре ~1000 °C (Рисунок 5.3б). Зависимость усадки от температуры нагрева S(T) для порошков WC-Al₂O₃ имеет более сложный характер – на зависимости S(T) наблюдается два максимума скорости уплотнения порошков при температурах ~1050 °C и 1250-1300 °C (Рисунок 5.3б). С увеличением содержания Al₂O₃ наблюдается незначительное повышение максимальной скорости усадки S_{max(2)} от 10⁻² до 1.4·10⁻² мм/с при температуре 1250-1300 °C. Значение максимальной скорости усадки при температуре ~1050 °C составляет S_{max(1)} ~ (1.2-1.3)·10⁻² мм/с и не зависит от содержания частиц оксида алюминия.

На Рисунке 5.4 представлены результаты электронно-микроскопических исследований спеченных образцов. Из Рисунка 5.4 видно, что при увеличении содержания Al_2O_3 от 1 до 5% в керамиках WC- Al_2O_3 наблюдается заметное увеличение объемной доли черных областей. Средний размер данных областей составляет ~0.2-0.5 мкм, что сопоставимо с размером частиц Al_2O_3 (Рисунок 5.1г). Отметим, что в микроструктуре керамик WC- Al_2O_3 присутствуют области размером ~1 мкм, причем их количество и размер увеличивается с увеличением содержания оксида алюминия. Это позволяет сделать вывод, что в процессе перемешивания происходит частичное агломерирование субмикронных частиц Al_2O_3 и выбранные режимы перемешивания не позволяют осуществить процесс разрушения агломератов на индивидуальные частиц оксида алюминия. Также отметим, что частицы Al_2O_3 не оказывают существенного влияния на рост зерен карбида вольфрама; средний размер зерен WC составляет ~100 нм (Рисунок 5.4), что сопоставимо с начальным размером плазмохимических наночастиц (Рисунок 5.1).



Рисунок 5.4 – Микроструктура керамик WC + Al₂O₃ с добавкой 1 (а) и 5%Al₂O₃ (б). РЭМ

Обобщение результатов РФА показывает, что в процессе ЭИПС происходит образование нежелательной фазы W_2C (Рисунок 5.5). Из Таблицы 5.1 видно, что в керамиках WC-Al₂O₃ содержание частиц W_2C составляет 4.7-5.9 вес.% и слабо зависит от содержания оксида алюминия. В образце чистого карбида вольфрама, спеченным в идентичных условиях из перемешанного порошка, содержание фазы W_2C составило 8.2 вес.%.



Рисунок 5.5 – Результаты РФА керамик WC-Al₂O₃: 0 – чистый WC, 1 – WC+1%Al₂O₃, 2 – WC+3%Al₂O₃, 3 – WC+5%Al₂O₃, 4 – WC+3%Al₂O₃+0.1%C, 5 – WC+3%Al₂O₃+0.2%C, 6 – WC+3%Al₂O₃+0.3%C

Анализ данных, представленных в Таблице 5.1 показывает, что УМЗ керамика из чистого карбида вольфрама имеет твердость $Hv = 26.5 \ \Gamma\Pi a$ и минимальную трещиностойкость 4.8 МПа·м^{1/2}. Это характерные значения Hv и K_{IC} для карбида вольфрама с повышенным содержанием частиц W₂C [70, 79, 242]. При уменьшении приложенной нагрузки от 10 до 1 кг твердость образца WC увеличивается до 28 ГПа, а минимальная трещиностойкость повышается до 5.5 МПа·м^{1/2}. Введение в состав карбида вольфрама частиц Al₂O₃ позволяет повысить твердость и трещиностойкость керамики. Так, УМЗ керамика WC-3%Al₂O₃ обладает следующими характеристиками: Hv = 28.1 ГПа и K_{IC} = 5.8 МПа·м^{1/2} при относительной плотности 98.1%. Однако, стоит заметить, что эти значения с учетом погрешностей (для H_V ±0.2 ГПа, для K_{IC} ±0.3 МПа·м^{1/2}) оказываются близки к твердости чистого карбида вольфрама.

(б) Влияние добавок графита на спекание керамик WC-Al₂O₃

Хорошо апробированным способом уменьшения интенсивности образования фазы W₂C, которая негативно влияет на механические характеристики карбида вольфрама, является добавление графита в керамики на основе WC

На Рисунке 5.6 представлены графики зависимости усадки L и скорости S усадки порошков WC-3%Al₂O₃ с различным содержанием (0.1, 0.2, 0.3 вес.%) графита от температуры ЭИПС. Концентрация графита была выбрана на основании анализа ранее проведенных исследований образцов карбида вольфрама и твердых сплавов WC-Co, полученных методом ЭИПС [234, 243, 244]. Из Рисунка 5.6 видно, что кинетика уплотнения порошков WC-3%Al₂O₃ не изменяется с добавлением графита и носит трехстадийный характер. Характер зависимостей S(T) также не изменяется при введении графита в состав плазмохимических нанопорошков WC-3%Al₂O₃.



Рисунок 5.6 – Температурные зависимости усадки L (а) и скорости усадки S (б) нанопорошков WC-3%Al₂O₃ с различным содержанием графита: круг • – 0%,

ромб ♦ - 0.1%, квадрат ■ - 0.2%, треугольник ▲ - 0.3%

Результаты РФА свидетельствуют о том, что добавка графита приводит к уменьшению содержания фазы W_2C в спеченных образцах керамик. Так, в керамике WC-3%Al₂O₃ увеличение содержания графита до 0.3% привело к уменьшению количества W_2C до 0.5%. Из Рисунка 5.5 видно, что интенсивность большинства пиков W_2C в керамике WC-3%Al₂O₃-0.3%C очень низка и сопоставима с интенсивностью фона.

Результаты исследований микроструктуры и механических свойств керамик WC-Al₂O₃-C представлены в Таблице 5.1. Из Таблицы 5.1 видно, что введение в состав керамик WC-Al₂O₃ малой концентрации графита (до 0.4%) позволяет существенно повысить относительную плотность спеченных образцов.

На Рисунке 5.7 представлены результаты электронно-микроскопических исследований спеченных керамик. Видно, что добавление графита не приводит к заметному изменению параметров зёренной микроструктуры керамик WC-Al₂O₃. В керамиках наблюдается гомогенное распределение субмикронных частиц Al₂O₃ в УМЗ матрице монокарбида вольфрама со средним размером зёрен ~0.1 мкм.



Рисунок 5.7 – Микроструктура керамик WC-3%Al₂O₃ с 0.1 (а) и 0.3% графита (б). РЭМ

Анализ данных, представленных в Таблице 5.1 показывает, что значения твердости и минимальной трещиностойкости керамик WC-Al₂O₃-C сохраняются на высоком уровне. Максимальная твердость (Hv ~ 28 ГПа) достигнута для керамики WC-1%Al₂O₃-0.4%C (при K_{IC} = 3.8 МПа·м^{1/2} и ρ/ρ_{th} = 97.4%), а максимальная трещиностойкость (K_{IC} = 5.2 МПа·м^{1/2}) – в керамике WC-5%Al₂O₃-0.2%C (при Hv = 26.4 ГПа и ρ/ρ_{th} = 92.8%),

5.2.2 Спекание нанопорошков WC-ZrO22

На Рисунке 5.8 представлены фотографии порошков t-ZrO₂ (а) и WC-ZrO₂ (б). Порошковые композиции WC-ZrO₂ однородные - белые области на Рисунке 5.86 являются частицами WC, серые – частицами t-ZrO₂.



Рисунок 5.8 -Микроструктура порошков t-ZrO₂ (а) и WC-3%ZrO₂ (б)

После УЗО полученные суспензии имеют однородный цвет, что косвенно свидетельствует об однородности распределения частиц ZrO₂ и WC. После перемешивания в планетарной мельнице наблюдается эффект расслоения порошков WC-ZrO₂, который характеризуется быстрым, после остановки перемешивания, расслоением более тяжелых частиц WC от частиц ZrO₂. Частицы ZrO₂ всплывали наверх суспензии, агломерируясь на ее поверхности, в то время как WC оседали на дне размольного стакана. Изменение вязкости суспензии за счет варьирования объема спирта в составе суспензий не позволяет полностью избежать эффекта расслоения.

Из Рисунок 5.9 видно, что в порошках WC-1%ZrO₂ и WC-3%ZrO₂ методом РФА обнаружена только фаза α -WC, в порошках WC-5%ZrO₂ присутствует 97.8% α -WC и 2.2% t-ZrO₂ (2.2%). Пониженное количество t-ZrO₂ по сравнению с расчетным (5%) обусловлено, по нашему мнению, эффектом расслоения, который не позволил зафиксировать в порошках WC-ZrO₂ необходимое содержание t-ZrO₂.





Рисунок 5.9 – Результаты РФА порошков (а) и керамик (б) WC-ZrO₂

На Рисунке 5.10 представлены зависимости усадки L(T) и скорости усадки S(T) порошков WC-ZrO₂. Характеристики керамик представлены в Таблице 5.2. Стоит отметить, что добавка ZrO₂ не оказывает существенного влияния на кинетику ЭИПС порошков WC. Оптимальная температура спекания порошков WC-ZrO₂ составила 1450°С, в то время как интенсивная усадка нанопорошка WC завершалась при 1400°С. Из Рисунка 5.10 видно, что зависимости L(T) имеют трехстадийный характер: незначительное уплотнение при T = 600-1000 °C (Стадия I), интенсивная усадка в области температур 1000-1350 °C (Стадия II). В интервале температур от 1400 °C до T_s (Стадия III) интенсивность усадки порошков вновь уменьшается.



Рисунок 5.10 – Зависимости L(T) и S(T) для порошков WC-ZrO₂

Относительная плотность керамик WC-ZrO₂ достаточно высока (98.98-99.99%) и практически не зависит от содержания ZrO₂.

Керамики $WC-ZrO_2$ характеризуются равномерным распределением субмикронных частиц ZrO₂ темного цвета (Рисунки 5.11а-5.11в). Объемная доля темных участков незначительно увеличивается с увеличением содержания ZrO₂ в WC-ZrO₂. B композиций керамике WC-5%ZrO₂ частицы составе ZrO_2 агломерируются и образуют участки, обогащенные t-ZrO₂ (Рисунок 5.11г). Стоит отметить, что средний размер зерен WC не зависит от количества частиц ZrO₂ и составляет ~100 нм для всех керамик (Рисунки 5.11а-5.11в).



Рисунок 5.11 – Микроструктура керамик с добавкой 0 (а), 3 (б) и 5%ZrO₂ (в, г). РЭМ

Анализ результатов РФА показывает, что во всех керамиках WC-ZrO₂ обнаружены фазы α -WC, W₂C и t-ZrO₂ (Рисунок 5.9, Таблица 5.2). С увеличением содержания ZrO₂ от 1 до 5% наблюдается увеличение количества W₂C от 2.8 до 4.5%. В чистом карбиде вольфрама количество фазы W₂C составило 8.2%. Повышенное содержание W₂C в керамиках обусловлено большой концентрацией кислорода в плазмохимических нанопорошках (Таблица 5.2). Как показано в [15, 235], адсорбированный на поверхности наночастиц WC кислород при нагреве вступает в реакцию с углеродом в кристаллической решетке. Это приводит к образованию газообразного CO_x, уменьшению концентрации углерода в поверхностном слое наночастиц карбида вольфрама и, как следствие, к образованию фазы W₂C [15, 60].

198

ZrO ₂ ,	T ₂ ,	ρ/ρ_{th} ,	d,	W ₂ C,	Hv,	K _{IC} ,	Энергия активации	
%	°C	%	МКМ	%	ГПа	МПа \cdot м $^{1/2}$	ЭИПС, kT _m	
							(кДж/моль) ^(*)	
							Q _{sII}	Q _{sIII}
0	1400	99.35	0.2	8.2	27.5	4.8	9.0 (228)	8.0 (203)
1		98.98	0.2-	2.8	28.5	4.7	9.3 (236)	8.5 (216)
3	1450	99.99	0.3	3.4	26.7	4.9	8.4 (213)	8.8 (223)
5		99.57		4.5	25.6	4.4	8.4 (213)	8.3 (211)

Таблица 5.2 – Характеристики керамик WC-ZrO2

 $^{(*)}$ Точность определения энергии активации ЭИПС составляет $\pm \ 0.3 \ kT_m.$

Анализ механических свойств показал, что карбид вольфрама имеет твердость $Hv = 26.5 \Gamma\Pi a$ и минимальную трещиностойкость $K_{IC} = 4.8 M\Pi a \cdot m^{1/2}$. Повышение содержания t-ZrO₂ от 1 до 5% приводит к снижению твердости керамик от 28.5 до 25.6 ГПа (Таблица 5.2). Трещиностойкость при этом не изменяется (4.4-4.9 MПa·м^{1/2}). Отметим, что керамики WC-ZrO₂ имеют более низкие значения твердости и трещиностойкости, чем представленные в [70] результаты для чистого карбида вольфрама, полученного методом ЭИПС. Пониженные значения твердости и трещиностойкости керамик WC-ZrO₂ связаны, вероятно, с наличием повышенной массовой долей частиц W₂C.

Отметим, что введение частиц t-ZrO₂ не привело к повышению трещиностойкости карбида вольфрама. Отсутствие положительного влияния частиц t-ZrO₂ на K_{IC} карбида вольфрама может быть связано с неравномерностью ZrO_2 распределения частиц по объему образца. Вторым фактором, способствующим снижению K_{IC} керамик WC-ZrO₂, может быть различие в коэффициентах теплового расширения (КТР) карбида вольфрама (3.9·10⁻⁶ K⁻¹) и t-ZrO₂ (12·10⁻⁶ K⁻¹). Более высокие значения КТР оксида циркония будут приводить к тому, что при спекании частицы t-ZrO₂ будут уменьшать свои размеры быстрее, чем частицы WC. При охлаждении керамики после ЭИПС разница в КТР WC и t-ZrO₂ может приводить к возникновению растягивающих поля внутренних напряжений, облегчающих зарождение и распространение микротрещин в керамиках.

5.2.3 Спекание нанопорошков WC-SiC

На дифрактограммах порошков WC+SiC присутствуют пики, соответствующие только фазе α -WC (Тисунок 5.12). Пиков, соответствующих β -SiC, не обнаружено. Это связано с тем, что корундовое число для самого интенсивного пика (111) фазы β -SiC ($2\theta \approx 35.6^{\circ}$) составляет 2.5 и накладывается на один из самых интенсивных пиков (100) карбида вольфрама α -WC ($2\theta \approx 36.6^{\circ}$). При небольшом содержания карбида кремния β -SiC интенсивность его пиков на дифрактограммах снижается до уровня фона.



Рисунок 5.12 – Результаты РФА исходных порошков WC + SiC

На Рисунке 5.13 представлены температурные кривые усадки L и скорости усадки S порошков WC + SiC с добавкой 0.3% графита при ЭИПС. Как видно из Рисунка 5.13, повышение содержания SiC от 1 до 5% не приводит к изменению кинетики усадки нанопорошков карбида вольфрама. Оптимальная температура спекания порошков WC + SiC + 0.3%C составляет 1350°C, что на 150 °C меньше

температуры окончания усадки нанопорошка WC. Кривые L(T) для керамик WC + SiC имеют классический трехстадийный характер: незначительное уплотнение при низких температурах 600-1000°C (Стадия I), интенсивная усадка в области средних температур нагрева 1000-1270°C (Стадия II) и, вновь, стадия слабого изменения усадки в интервале температур от 1270 °C до 1350°C (Стадия III).



Рисунок 5.13 – Зависимости усадки L (закрашенные маркеры) и скорости усадки S (светлые маркеры) от температуры нагрева порошков WC + 0.3%C с различным содержанием SiC: ● – 0%, ◆ - 1%, ■ – 3%, ▲ – 5% SiC

Результаты исследований плотности, фазового состава, микроструктуры и механических свойств керамик WC + SiC обобщены в Таблице 5.3. Из Таблицы 5.3 видно, что метод ЭИПС позволяет обеспечить высокую относительную плотность ρ/ρ_{th} керамик WC + SiC. Плотность образцов чистого карбида вольфрама с добавкой 0.3 графита после выдержки при максимальной температуре спекания в течение 3 мин составляет 99.1%. Увеличение содержания SiC до 5% приводит к уменьшению относительной плотности керамик до 95.1%. Увеличение времени изотермической выдержки приводит к повышению плотности керамик WC + SiC + 0.3%C, причем в керамиках с повышенным содержанием частиц карбида кремния этот эффект выражен более заметно (Таблица 5.3).

SiC,	t,	T _s ,	$\rho/\rho_{th},$	d,	W ₂ C,	H _v ,	K _{IC} ,	Энергия активации	
вес.%	МИН	°C	%	МКМ	вес.%	ГПа	МПа∙м ^{1/2}	ЭИПС	
								mQ_{sII}, kT_m	Q _{sIII} , kT _m
								(кДж/моль)	(кДж/моль)
	0		97.4	7		19.2	5.9		
1	3	1350	97.3	10	0	18.1	6.1	2.2 (56)	10 (250)
	30		97.7	16		17.3	6.2		
	0		95.5	0.5		22.6	3.8		
3	3	1350	95.4	1.2	0	21.1	4.1	2.2 (56)	12 (304)
	30		96.7	12		18.3	4.4		
	0		95.1	0.3		21.5	3.9		
5	3	1350	96.1	1	0	20.1	4	2.15 (55)	10 (250)
	30		95.8	3.2		18.7	4.4		

Таблица 5.3 – Характеристики образцов керамик WC + SiC + 0.3% графита

На Рисунке 5.14 представлены результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры керамик WC + SiC + 0.3%C. Из Рисунка 5.14 видно, что при увеличении содержания SiC от 1 до 5% в керамиках наблюдается заметное увеличение объемной доли черных областей. Средний размер данных областей составляет ~0.1-0.2 мкм, что сопоставимо с размером частиц SiC, образующих небольшие агломераты. В керамике WC + 1%SiC + 0.3%C наблюдается заметное увеличение аномально крупных зерен. Увеличение содержания SiC до 3 и 5% приводит к уменьшению долю аномально крупных зерен, но к увеличению среднего размера зерен матрицы до 0.5 мкм.



Рисунок 5.14 – Микроструктура керамик WC + 0.3%C с 1% (а, б, в), 3% (г, д, е), 5%SiC (ж, з, и) полученных методом ЭИПС с выдержкой t_s = 0 (а, г, ж), 3 (б, д, з) и 30 мин (в, е, и) при температуре T_s = 1350 °C. РЭМ

Увеличение времени выдержки (t_s) при температуре $T_s = 1350$ °C приводит к увеличению среднего размера зерна в керамиках, а также к повышению объемной доли аномально крупных зерен (Рисунок 5.14). Стоит отметить, что при увеличении времени t_s от 3 до 30 мин в микроструктуре керамик WC + 0.3%C и WC + 1%SiC + 0.3%C наблюдается увеличение размера и объемной доли аномальных зерен, которые растут в кристаллографически-приоритетных направлениях. Увеличение

времени изотермической выдержки t_s для керамик с добавкой 3 и 5%SiC не приводит к появлению аномально крупных зерен, но наблюдается достаточно заметное увеличение среднего размера зерен матрицы (Рисунок 5.14).

Обобщение результатов РФА показывает, что на дифрактограммах керамик WC + SiC + 0.3%C не наблюдается пиков, соответствующих фазе W₂C (Рисунок 5.15). В образце карбида вольфрама WC + 0.3%C, спеченном в идентичных условиях, присутствует 2.4%W₂C. На дифрактограммах не наблюдается пиков, соответствующих каким-либо Si-содержащим фазам.



Рисунок 5.15 – Результаты РФА керамик WC + SiC + 0.3%С с различным содержанием частиц SiC

Керамики WC + SiC обладают достаточно высокими механическими свойствами. Образцы УМЗ керамики WC + 1%SiC + 0.3%C имеет следующие характеристики: твердость Hv = 19.1 ГПа, минимальная трещиностойкость K_{IC} = 5.2 МПа·м^{1/2}, относительная плотность 97.4%. Дальнейшее увеличение содержания частиц SiC до 3 и 5% не приводит к заметному повышению твердости, но способствует незначительному снижению трещиностойкости K_{IC} . Представленные на Рисунке 5.16 фотографии показывают, что вершины трещины имеют ветвящийся

характер, который свидетельствует о преимущественном распространении трещин по границам зерен.



Рисунок 5.16 – Фотографии отпечатка индентора при испытаниях на твердость и трещиностойкость керамик WC + 0.3%C с 1% (а, б, в), 3% (г, д, е), 5%SiC (ж, з, и) полученных методом ЭИПС с изотермической выдержкой t_s = 0 (а, г, ж), 3 (б, д, з) и 30 мин (в, е, и) при температуре T_s = 1350 °C. РЭМ

5.3 Анализ результатов

5.3.1 Влияние оксида алюминия Al₂O₃

Как было показано выше, зависимость усадки порошков от температуры нагрева L(T) имеет классический трехстадийный характер (Рисунок 5.3, 5.6) – низкотемпературная Стадия I, на которой интенсивность уплотнения мала, стадия интенсивной усадки (Стадия II) и высокотемпературная Стадия III, на которой скорость изменения усадки порошков вновь мала [245].

Определим механизмы диффузии, контролирующие процесс уплотнения нанопорошков на каждой из стадий ЭИПС.

Зависимости $\ln(T\partial \epsilon/\partial T) - T_m/T$ для порошков WC-Al₂O₃, представленные на Рисунке 5.17, имеют типичный двухстадийный характер (см. [231]). Средние значения эффективной энергии активации спекания на Стадии II (Q_{sII}) представлены в таблце 5.1; точность определения эффективной энергии активации Q_{sII} составляет ± 0.3 kT_m.



Рисунок 5.17 – Зависимости усадки порошков WC-Al₂O₃ от температуры нагрева в координатах ln(T∂ε/∂T) – T_m/T. Расчет энергии активации ЭИПС для Стадии II. Содержание Al₂O₃: круг • – 0%, ромб • - 1%, квадрат ■ – 3%, треугольник ▲ – 5%

Значение эффективной энергии активации спекания керамик WC-Al₂O₃ (mQ_{sII}) составляет ~3-3.5 kT_m (Таблица 5.1). При m = 1/3 [71, 242, 243] величина энергии активации на Стадии II составляет 9-10 kT_m, что соответствует энергии активации зернограничной диффузии углерода в монокарбиде вольфрама ~9.1 kT_m (240 кДж/моль [72]). Следовательно, доминирующим механизмом, определяющим интенсивность уплотнения нанопорошков WC и WC-Al₂O₃ на второй стадии ЭИПС является зернограничная диффузия.

В области высоких температур нагрева, после небольшой «переходной стадии», на которой интенсивность изменения величины $\ln(T\partial\epsilon/\partial T)$ очень мала, угол наклона зависимости $\ln(\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ (Рисунок 5.17) становится отрицательным (Стадия III). Это означает, что для оценки энергии активации спекания на Стадии III необходимо использовать другие подходы.

В соответствии с [232], оценка энергии активации на Стадии III может быть проведена с использованием модели диффузионного растворения пор, находящихся вблизи границ зерен УМЗ материалов. Корректность применения данной процедуры для карбида вольфрама была ранее продемонстрирована в работах [242, 243]. В рамках модели [232], энергия активации спекания Q_{sIII} определяется по углу наклона зависимости $\rho(T)/\rho_{th}$ в двойных логарифмических координатах $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1)) - T_m/T$, где $\alpha = 0.33$ (Рисунок 5.18). Средняя точность определения энергии активации Q_{sIII} составляет ± 1 kT_m.



Рисунок 5.18 – Зависимости уплотнения от температуры нагрева в координатах ln(ln(α·ρ/ρ_{th}/(ρ/ρ_{th}-1)) – T_m/T для керамик WC-Al₂O₃: круг • – WC, ромб • – WC-3%Al₂O₃+0.1%C, квадрат • – WC-3%Al₂O₃+0.3%C. Расчет энергии активации ЭИПС на Стадии III

Зависимость ln(ln($\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (\rho / \rho_{th} - 1)$) – T_m/T для карбида вольфрама на Стадии III с хорошей точностью может быть представлена прямой линией. Стоит отметить, что введение в состав нанопорошка WC частиц оксидов приводит к смещению указанных зависимостей в сторону больших температур, однако характер зависимостей (угол наклона и монотонность) не изменяется с увеличением содержания Al₂O₃. Энергия активации ЭИПС для образцов WC-Al₂O₃ составляет 8-9 kT_m (203-230 кДж/моль). Эти значения оказываются ниже известных литературных данных о зернограничной диффузии углерода в монокарбиде вольфрама (~ 300 кДж/моль [72]). По нашему мнению, одной из причин снижения энергии активации ЭИПС является наличие оксидного слоя на поверхности плазмохимических наночастиц WC (см. [64, 235, 242, 243]).

Из Рисунка 5.18 видно, что введение графита в состав нанопорошков WC-3%Al₂O₃ приводит к появлению двухстадийного характера зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (\rho / \rho_{th} - 1)) - T_m / T.$ Средняя величина энергии активации ЭИПС для керамики WC-3%Al-0.3%C составляет 7 kT_m. По нашему мнению, снижение энергии активации ЭИПС на заключительной высокотемпературной стадии нагрева (Стадия III-2, Рисунок 5.18) обусловлено уменьшением содержания фазы W₂C, наличие которой может приводить к аномальному росту зерен и к замедлению процесса спекания.

В заключение обсудим причины немонотонного характера температурной зависимости скорости усадки S(T) для порошков WC-Al₂O₃. Как видно из Рисунка 5.3 и Рисунка 5.6, на зависимостях S(T) для нанопорошков WC-Al₂O₃ и WC-Al₂O₃-C при температурах 1250-1300 °C наблюдается второй максимум скорости усадки $S_{max(2)}$, величина которого сопоставима с величиной максимума $S_{max(1)}$ при температуре ~1050 °C. Как было показано выше, увеличение содержания частиц Al₂O₃ приводит к незначительному повышению максимальной скорости усадки $S_{max(2)}$. С учетом разницы в теоретической плотности карбида вольфрама (15.44 г/см³) и оксида алюминия (4.0 г/см³), расчетная объемная доля частиц Al₂O₃ в керамике WC-5%Al₂O₃ оказывается весьма существенной и достигает 17%. Отметим также, что температура, при которой наблюдается второй максимум

скорости усадки $S_{max(2)}$, оказывается близка к температуре, при которой наблюдается максимум на зависимости S(T) для нано- и субмикронных порошков чистого оксида алюминия (см. [246]). Это позволяет предположить, что второй максимум $S_{max(2)}$ на зависимости S(T) для порошков WC-Al₂O₃ связан со спеканием субмикронных частиц оксида алюминия.

5.3.2 Влияние оксида циркония ZrO₂

Определим механизмы диффузии, контролирующие процесс уплотнения нанопорошков WC-ZrO₂ на каждой из стадий ЭИПС.

Анализ представленных на Рисунке 5.19а графиков $\ln(T\partial \epsilon/\partial T) - T_m/T$ показывает, что значение эффективной энергии активации спекания mQ_{sII} составляет ~2.8-3.1 kT_m. Для ЭИПС нанопорошков карбида вольфрама величина коэффициента *m* может быть принята равной m = 1/3 [70, 243]. Из Таблицы 5.2 и Рисунка 5.19а видно, что при увеличении содержания ZrO₂ энергия активации ЭИПС незначительно уменьшается от 9.3 до 8.4 kT_m (от 236 до 213 кДж/моль). Указанные значения Q_{sII} близки к энергии активации зернограничной диффузии углерода ¹⁴С в карбиде вольфрама ~9.1 kT_m (240 кДж/моль [72]). Это позволяет сделать вывод, что доминирующим механизмом, определяющим интенсивность нанопорошков WC-ZrO₂ ЭИПС, на второй стадии уплотнения является зернограничная диффузия.

Из Рисунка 5.19а видно, что в области высоких температур нагрева, после небольшой «переходной стадии», на которой интенсивность изменения величины $\ln(T\partial\epsilon/\partial T)$ очень мала, угол наклона зависимости $\ln(\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ становится отрицательным. Это означает, что для оценки энергии активации ЭИПС на Стадии III необходимо использовать другие подходы.



Рисунок 5.19 – Анализ результатов и расчет энергии активации ЭИПС для Стадии II (а) и Стадии III (б). Температурные зависимости усадки в координатах $\ln(T\partial\epsilon/\partial T)$ – T_m/T (а) и $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1)) - T_m/T$ (б)

Из Рисунка 5.19б видно, что зависимость $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1)) - T_m/T$ на Стадии III может быть с хорошей точностью интерполирована одной прямой линией. Как видно из Таблицы 5.2, энергия активации ЭИПС керамик WC-ZrO₂ составляет 8.3-8.8 kT_m (211-223 кДж/моль). Эти значения Q_{sIII} близки к известным данным о зернограничной диффузии ¹⁴C в WC [72] и, следовательно, можно предположить, что на заключительной стадии ЭИПС порошков WC-ZrO₂ также контролируется механизмом зернограничной диффузии. Влияние частиц ZrO₂

210

проявляется в замедлении процесса спекания порошков карбида вольфрама – из Рисунка 5.19б видно, что введение в состав WC частиц t-ZrO₂ приводит к смещению зависимостей $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1)) - T_m/T)$ в сторону больших температур нагрева, однако угол наклона этой зависимости не изменяется с увеличением содержания частиц t-ZrO₂.

В заключение следует отметить, что происходящий при ЭИПС фазовый переход или полиморфное превращение, сопровождающиеся увеличением объема, должны приводить к появлению на зависимости L(T) стадии постоянной усадки (L = const), температурный интервал которой соответствует температуре превращения (см. [247]). Как видно из Рисунка 5.10, зависимости L(T) для УМЗ керамик WC-(1, 3, 5)%ZrO₂ имеют классический трехстадийный характер. Полученный результат, по нашему мнению, также косвенно свидетельствует о том, что содержание t-ZrO₂ в спеченных керамиках меньше расчетного, а интенсивность трансформации тетрагональной в моноклинную фазу ZrO2 достаточно мала. Это обстоятельство также может быть одной из причин слабого влияния частиц t-ZrO₂ на WC- ZrO_2 , трещиностойкость керамик спеченных ИЗ плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама.

5.3.3 Влияние карбида кремния SiC

Определим механизмы диффузии, контролирующие процесс уплотнения нанопорошков WC-SiC на каждой из стадий ЭИПС.

На Рисунке 5.20 представлены зависимости $\ln(T\partial \epsilon/\partial T) - T_m/T$ для керамик WC + SiC + 0.3%C. Для всех керамик зависимости $ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ имеют типичный двухстадийный характер, косвенно свидетельствует что 0 справедливости модели Янга-Катлера (см. [108, 231]). Отметим, что ранее корректность применения данного подхода для анализа температурных зависимостей усадки при ЭИПС порошков WC и WC-Co была продемонстрирована в работах [70, 243]. Значение эффективной энергии активации спекания керамик WC + SiC составляет $mQ_{s2} \sim 2.0-2.2 \text{ kT}_{\text{m}}$ (Таблица 5.3). При m = 1/3 [231] величина

энергии активации ЭИПС керамик WC + SiC на Стадии II составляет $Q_{s2} = 6.0-6.6$ kT_m (152 – 167 кДж/моль). Таким образом, значения энергии активации ЭИПС для керамик WC + SiC также оказываются меньше энергии активации зернограничной диффузии углерода в монокарбиде вольфрама.



Рисунок 5.20 – Зависимости усадки порошков WC + SiC от температуры нагрева в координатах ln(T∂ε/∂T) – T_m/T. Расчет энергии активации ЭИПС для Стадии II

Из Рисунка 5.21 видно, что для керамик WC + SiC наблюдается двухстадийный характер зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1)) - T_m/T$. Энергия активации ЭИПС керамик WC + SiC на Стадии III-1, в области «низких» температур нагрева, составляет $Q_{s3(l)} \sim 10$ -13 kT_m, что близко к энергии активации объемной диффузии углерода в монокарбиде вольфрама. В области более высоких температур, на завершающей стадии спекания, энергия активации ЭИПС уменьшается до $Q_{s3(2)} \sim 5$ -6 kT_m. Снижение энергии активации ЭИПС на заключительной высокотемпературной стадии нагрева (Стадия III-2, см. Рисунок 5.21) обусловлено уменьшением содержания фазы W₂C, наличие которой приводит к аномальному росту зерен и к замедлению процесса спекания.



Рисунок 5.21 – Зависимости уплотнения от температуры нагрева в координатах ln(ln(α·ρ/ρ_{th}/(1-ρ/ρ_{th})) – T_m/T для керамик WC + SiC + 0.3%C с различным содержанием частиц карбида кремния: ● – 0%, ◆ - 1%, ■ – 3%, ▲ – 5%.

5.4 Выводы по Главе 5

1. Методом ЭИПС получены образцы керамик WC-Al₂O₃ с высокой относительной плотностью (95.4-98.1%). Керамики имеют однородную ультрамелкозернистую микроструктуру с размером зерна 0.1-0.2 мкм и повышенными механическими свойствами. Введение в состав плазмохимического нанопорошка карбида вольфрама частиц Al₂O₃ увеличивает температуру окончания усадки при ЭИПС на ~50°С.

2. Кинетика уплотнения порошков WC-Al₂O₃ носит трехстадийный характер, вторая и третья стадии спекания контролируются зернограничной диффузией углерода в карбиде вольфрама. Введение графита в состав нанопорошков WC-Al₂O₃ приводит к снижению интенсивности образования фазы W_2C , тем самым ускоряя процесс диффузионного растворения пор на третьей стадии спекания за счет уменьшения энергии активации ЭИПС.

3. Методом ЭИПС изготовлены образцы керамик WC-ZrO₂ с ультрамелкозернистой микроструктурой (средний размер зерна ~ 0.1-0.15 мкм) и высокой относительной плотностью (98.98-99.99%). Добавление субмикронных частиц t-ZrO₂ приводит к увеличению содержания частиц W₂C в керамиках WC-ZrO₂ и не позволяет обеспечить повышенных значений трещиностойкости.

С использованием модели Янга-Катлера и модели диффузионного 4. зерен УМЗ рассасывания пор по границам материалов показано, ЧТО доминирующим механизмом диффузии, определяющим интенсивность уплотнения порошков WC-ZrO₂ при ЭИПС, является зернограничная диффузия. Показано, что увеличение содержания t-ZrO₂ приводит к незначительному уменьшению энергии активации ЭИПС на стадии интенсивного уплотнения (Стадия II), но не оказывает влияния на кинетику усадки порошков WC-ZrO₂ на финальной стадии нагрева (Стадия III).

5. Методом ЭИПС получены образцы керамик WC + SiC + 0.3%C с высокой относительной плотностью (95.4-98.1%). Керамики имеют однородную ультрамелкозернистую микроструктуру с размером зерна 0.1-0.2 мкм и повышенными механическими свойствами. Введение в состав плазмохимического нанопорошка карбида вольфрама частиц SiC уменьшает температуру окончания усадки при ЭИПС на ~150°С и позволяет уменьшить объемную долю аномально крупных зерен. Кинетика уплотнения порошков WC + SiC + 0.3%C носит трехстадийный характер; кинетика спекания порошков на Стадии II («средние Стадии III («высокие температуры») температуры») И контролируются объемной диффузией углерода в карбиде зернограничной и вольфрама. соответственно. Образцы УМЗ керамики WC + 1%SiC + 0.3%С имеет следующие характеристики: твердость $Hv = 19.1 \Gamma\Pi a$, трещиностойкость $K_{IC} = 5.2 M\Pi a M^{1/2}$, относительная плотность 97.4%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены особенности высокоскоростного электроимпульсного спекания УМЗ керамик на основе карбида вольфрама.

Показано, что процесс спекания нано- и мелкозернистых порошков карбида вольфрама можно представить в виде последовательной смены следующих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) → спекание частиц за счет зернограничной диффузии (Стадия II) → спекание за счет диффузии в кристаллической решетке (Стадия III-1) → спекание в условиях интенсивного роста зерен с низкой энергией активации диффузии (Стадия III-2).

Установлено, что энергия активации высокоскоростного спекания слабо зависит от начального размера и фазового состава порошков WC. Увеличение размера частиц WC приводит к повышению оптимальной температуры спекания, а также уменьшает максимальное значение усадки и скорости усадки керамик.

Показано, что повышенное содержание кислорода и пониженное содержание углерода в нанопорошках WC приводит к аномальному росту зерен, образованию частиц вольфрама и W_2C . Низкие значения эффективной энергии активации спекания на стадии интенсивного уплотнения обусловлены наличием нанотолщинных слоев оксидов WO_x на поверхности наночастиц WC. Стадийность уплотнения нанопорошков с повышенным содержанием оксидов контролируется скоростью припекания частиц вольфрама с их одновременной трансформацией в частицы W_2C , а затем, на стадии высокотемпературного спекания, процессом пластического течения частиц W_2C в присутствии частиц вольфрама.

2. Изучены механизмы высокоскоростного электроимпульсного спекания УМЗ сверхнизкокобальтовых твердых сплавов на основе карбида вольфрама, в которых содержание кобальта варьируется от 0.3 до 1 вес.%.

Показано, что в процессе спекания нанопорошков WC-Co происходит последовательная смена следующих механизмов уплотнения: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) → спекание частиц WC-Co за счет диффузионной ползучести кобальта по Коблу, интенсивность которой определяется

215

скоростью зернограничной диффузии (Стадия II) \rightarrow спекание за счет диффузионной ползучести, скорость которой лимитируется скоростью объемной диффузии в кобальте (Стадия III-1) \rightarrow спекание частиц карбида вольфрама по межзеренным границам WC/WC в условиях интенсивного роста зерен (Стадия III-2).

Повышенная концентрация кислорода в нанопорошках WC-Co приводит к образованию частиц η -фазы, тип которых зависит от содержания углерода, кобальта и температуры спекания. В поверхностном слое твердых сплавов наблюдается образование частиц η -фазы состава Co₃W₃C; в центральных слоях образцов методом РФА обнаружены частицы «низкотемпературной» η -фазы Co₆W₆C, образование которых при ЭИПС обусловлено снижением характерных температур спекания, а также снижением общей продолжительности процесса спекания по сравнению с традиционным вакуумным отжигом нанопорошков. В образцах, спеченных в режиме изотермической выдержки при температурах 750-850°C, обнаружены частицы η -фазы трех модификаций: Co₃W₉C₄ (только в сплаве с 0.3вес.%Co), Co₆W₆C и Co₃W₃C (в твердых сплавах с 0.6 и 1вес.%Co).

Установлено, что в процессе ЭИПС нанопорошков WC-(0.3, 0.6, 1)вес.%Со происходит науглероживание поверхности, что приводит к различиям в фазовом составе и физико-механических свойствах поверхностного и центрального областей спеченных твердых сплавов. Показано, что в центральной части образцов твердых сплавов присутствует ~2-4вес.% частиц η-фазы, содержание которых незначительно увеличивается с повышением концентрации кобальта.

3. Изучены механизмы высокоскоростного электроимпульсного спекания дисперсно-упрочненных УМЗ керамик на основе карбида вольфрама с добавками 1-5 вес.% частиц оксидов (Al₂O₃, ZrO₂) и карбидов (SiC).

Показано, что добавление частиц не оказывает заметного влияния на стадийность процессов ЭИПС; последовательность стадий уплотнения нанопорошков WC с добавками 1-5 вес.% частиц (Al₂O₃, ZrO₂, SiC) аналогична последовательности стадий при ЭИПС нанопорошков чистого карбида вольфрама.
Установлено, что кинетика уплотнения нанопорошков карбида вольфрама с добавками дисперсно-упрочняющих частиц Al₂O₃ и ZrO₂ контролируется зернограничной диффузией углерода в карбиде вольфрама. Кинетика уплотнения нанопорошков WC + SiC носит также трехстадийный характер; кинетика спекания порошков на Стадии II («средние температуры») и Стадии III («высокие температуры») контролируется зернограничной и объемной диффузией углерода в карбиде вольфрама, соответственно.

4. Исследовано влияние избыточного углерода (в форме графита) на кинетику высокоскоростного спекания плазмохимических нанопорошков WC и WC-Co.

Показано, введение графита в состав нанопорошков WC приводит к снижению интенсивности образования фазы W₂C, уменьшению оптимальной температуры спекания (снижению энергии активации ЭИПС) и к повышению механических свойств керамик. При ЭИПС нанопорошков карбида вольфрама оптимальным является добавление 0.3% графита. В карбиде вольфрама с повышенным содержанием углерода (0.5вес.%) наблюдается аномальный рост зерен, который приводит к заметному снижению механических характеристик керамик.

Установлено, что добавление графита в состав сверхнизкокобальтовых твердых сплавов приводит к формированию мелкозернистой структуры (подавлению аномального роста зерен), снижению интенсивности образования частиц η-фазы и, как следствие, к понижению энергии активации спекания.

5. С использованием технологии электроимпульсного спекания изготовлены образцы УМЗ керамик и сверхнизкокобальтовых твердых сплавов с повышенными механическими свойствами.

Образцы керамик, спеченные из нанопорошков чистого карбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода, имеют высокую относительную плотность, УМЗ микроструктуру (размер зерна менее 0.3 мкм), высокую твердость (более 30 ГПа) и повышенную трещиностойкость (5.1-5.5 МПа·м^{1/2}). Хорошее сочетание высокой твердости и трещиностойкости достигнуто при электроимпульсном спекании нанопорошков с начальным содержанием углерода 6.08вес.%, кислорода

1.32вес.% и малым (менее 1 вес.%) содержанием частиц W_2C – полученные образцы имеют высокую плотность (98.28%), УМЗ микроструктуру (средний размер зерна 0.23 мкм), повышенную твердость (Hv = 30.5 ГПа) и трещиностойкость (~6.5 МПа·м^{1/2}).

Образцы сверхнизкокобальтовых твердых сплавов обладают однородной мелкозернистой микроструктурой (средний размер зерна ~1-2 мкм), повышенной плотностью (не менее 98%) и повышенными механическими свойствами. Твердый сплав WC-0.6вес.%Co-0.3вес.%C имеет твердость Hv = 20.2-20.5 ГПа при минимальной трещиностойкости $K_{IC} = 9.2-10.4$ МПа·м^{1/2}.

Полученные методом ЭИПС образцы керамик WC-Al₂O₃-0.4вес.%C, WC-ZrO₂ и WC-SiC-0.3вес.%C обладают высокой относительной плотностью (~96-99%) и высокими механическими характеристиками: Hv ~ 20-25 ГПа, $K_{IC} \sim 5-6$ МПа·м^{1/2}.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей работе используются следующие сокращения и условные обозначения:

- d [мкм] Средний размер зерна или частиц порошка
- $\dot{\varepsilon}$ (c⁻¹) Скорость относительной усадки порошка
- G [ГПа] Модуль сдвига
- Нv [ГПа] Микротвердость
- К_{IC} [МПа·м^{1/2}] Трещиностойкость
- k [Дж/К] Постоянная Больцмана
- L [мм] усадка порошковой заготовки в процессе спекания
- S скорость усадки порошковой заготовки в процессе спекания
- ү свободная энергия поверхности,
- D_v коэффициент объемной диффузии,
- D_b коэффициент зернограничной диффузии,
- d размер зерна,
- р давление,
- D коэффициент диффузии при пластической деформации
- т коэффициент, зависящий от доминирующего механизма диффузии
- ρ относительная плотность заготовки
- L₀ начальная высота прессовки
- L_{max} максимальная усадка образца после спекания,
- ρ_{exp} экспериментально измеренная плотность образца.
- а коэффициент уплотнения прессовки
- $\rho_{th}-$ теоритическая плотность материала
- Т_m-температура плавления
- $T_{\rm s}$ максимальная температура спекания
- V скорость нагрева пресс-формы
- t время
- α альфа фаза

- $\delta-Ширина границы зерна$
- Q энергия активации спекания
- Q_{sI} энергия активации спекания на Стадии I
- Q_{sII} энергия активации спекания на Стадии II
- Q_{sIII} энергия активации спекания на Стадии III
- Q_{gb} энергия активации зернограничной диффузии
- Q_v энергия активации объемной диффузии
- ПЭМ Просвечивающая электронная микроскопия
- РФА Рентгенофазовый анализ
- РЭМ Растровая электронная микроскопия
- ЭИПС электроимпульсное плазменное спекание
- БТС безкобальтовые твердые сплавы
- АРЗ аномальный рост зёрен
- WC карбид вольфрама
- W₂C полукарбид вольфрама
- η-фаза тройной карбид системы Со_хW_yC_z (эта-фаза)
- Со кобальт
- Al₂O₃ оксид алюминия
- ZrO₂ оксид циркония
- SiC карбид кремния
- С углерод в виде коллоидного графита

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Fang, Z. Z. Cemented tungsten carbide hardmetal / Z. Z. Fang, M. C. Koopman, H. T. Wang // Comprehensive Hard Materials; под. ред. V.K. Sarin. – Oxford : Elsevier, 2014. – Разд. 1. – Р. 123-137.

Prakash, L. Introduction to hardmetals—fundamentals and general applications of hardmetals in Comprehensive Hard Materials / L. Prakash; ed. by D. M. L. Llanes, V. K. Sarin. – Oxford : Elsevier, 2014. – P. 29–90.

3. Viswanadham, R. Science of Hard Materials / R. Viswanadham. – Berlin : Springer, 1983. – 911 p.

4. Shatov, A. V. Hardness and deformation of hardmetals at room temperature
/ A. V. Shatov, S. S. Ponomarev, S. A. Firstov // Comprehensive Hard Materials; под. ред.
V.K. Sarin. – Oxford : Elsevier, 2014. – Р. 647 – 699.

5. Shatov, A. V. Fracture and strength of hardmetals at room temperature/ A. V. Shatov, S. S. Ponomarev, S. A. Firstov // Comprehensive Hard Materials; под. ред. V.K. Sarin. – Oxford : Elsevier, 2014. – P. 301 – 341.

6. Sun, J. L. Development and application of WC-based alloys bonded with alternative binder phase / J. L. Sun, J. Zhao, F. Gong, X. Y. Ni, Z. L. Li // Critical Reviews in Solid State and Material Sciences. – 2019. – V. 44. – № 3. – P. 211-238.

 Mukhopadhyay, A. Recent developments on WC based bulk composites / A.
 Mukhopadhyay, B. Basu // Journal of Materials Science. – 2011. – V. 46. – № 3. – P. 571-589.

8. Krawitz, A. Residual stresses in cemented carbides — an overview / A. Krawitz, E. Drake // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – V. 49. – P. 27-35.

9. Krawitz, A. D. Residual stresses / A. D. Krawitz, E. F. Drake // Comprehensive Hard Materials; под. ред. V.K. Sarin. – Oxford : Elsevier, 2014. – P. 385-404. Mari, D. Residual stress in WC–Co measured by neutron diffraction / D.
 Mari, A. D. Krawitz, J. W. Richardson, W. Benoit // Materials Science and Engineering
 A. – 1996. – V. 209. – P. 197-205.

11. Bastian, S. Toxicity of Tungsten Carbide and Cobalt-Doped Tungsten Carbide Nanoparticles in Mammalian Cells in Vitro / S. Bastian, W. Busch, D. Kühnel, A. Springer [et al.] // Environmental Health Perspectives. – 2009. – V. 117. – № 4. – P. 530.

12. Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide / монография. – Lyon : IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2006. – 353 p.

13. Kanemitsu, Y. Effect of hot isostatic pressing on binderless cemented carbide / Y. Kanemitsu, T. Nishimura, H. Yoshino, K. Takao, Y. Masumoto // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. -1982. -V. 1. - N 2. - P. 66-68.

14. Ashby, M. F. Materials: engineering, science, processing and design / M. F. Ashby, H. Shercliff, D. Cebon. – Butterworth-Heinemann, 2018.

Курлов, А. С. Физика и химия карбидов вольфрама / А. С. Курлов, А. И.
 Гусев. – М. : Физматлит, 2013. – 272 с.

16. Tokita, M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization / M. Tokita // Ceramics. – 2021. – V. 4. – P. 160-198.

Mukasyan, A. S. Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A critical review / A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, D. O. Moskovskikh, Z. S. Yermekova
// Ceramics International. – 2022. – T. 48. – №. 3. – C. 2988-2998.

18. Yoo, J. Y. Fabrication and characterization of a Ni-YSZ anode support using high-frequency induction heated sintering (HFIHS) / J.-Y. Yoo, I.-J. Shon, B.-H. Choi, K.-T. Lee, // Ceramics International. – 2011. – T. 37. – №. 7. – C. 2569-2574.

19. Munir, Z. A. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process / Z. A. Munir, D. V. Quach, M. Ohyanagi // Journal of the American Ceramic Society. $-2011. - T. 94. - N_{\odot}. 1. - C. 1-19.$

20. Katz, J. D. Microwave sintering of ceramics / J. D. Katz // Annual Review of Materials Science. – 1992. – T. 22. – №. 1. – C. 153-170.

21. Oghbaei, M. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications / M. Oghbaei, O. Mirzaee // Journal of alloys and compounds. $-2010. - T. 494. - N_{\odot}. 1-2. - C. 175-189.$

22. Barazanchi, A. et al. Additive technology: update on current materials and applications in dentistry // Journal of Prosthodontics. – 2017. – T. 26. – №. 2. – C. 156-163.

23. Khalil, K. A. Advanced sintering of nano-ceramic materials / K. A. Khalil // Ceramic materials-progress in modern ceramics. – 2012. – C. 65-82.

24. Lu, K. Sintering of nanoceramics / K. Lu //International Materials Reviews.
 - 2008. - T. 53. - №. 1. - C. 21-38.

25. Grasso, S. Low-temperature spark plasma sintering of pure nano WC powder / S. Grasso [и др.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Т. 96. – №. 6. – С. 1702-1705.

26. Eriksson, M. Spark plasma sintering of WC, cemented carbide and functional graded materials / M. Eriksson, M. Radwan, Z. Shen // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – T. 36. – C. 31-37.

Cha, S. I. Microstructures of binderless tungsten carbides sintered by spark plasma sintering process / S.I. Cha, S.H. Hong // Materials Science and Engineering, A. – 2003. – V. 356. – № 1-2. – P. 381-389.

28. Zhao, J. F. Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide / J. F. Zhao, T. Holland, C. Unuvar, Z. A. Munir // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. $-2009. - V. 27. - N_{2} 1. - P. 130-139.$

29. Zhao, C. Solid-solution hardening of WC by rhenium / Zhao, C. [et al.] //Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – T. 40. – №. 2. – C. 333-340.

30. Venkateswaran, T. Tribological properties of WC–ZrO₂ nanocomposites / T.
Venkateswaran, D. Sarkar, B. Basu // Journal of the American Ceramic Society. – 2005.
– T. 88. – №. 3. – C. 691-697.

31. Исаева, Н. В. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы / Н. В. Исаева и др. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – №. 3. – С. 7-14.

32. Агеев, Е.В. Физико-механические свойства вольфрамо-титанокобальтового сплава, изготовленного искровым плазменным спеканием твердосплавных электроэрозионных порошков, полученных в керосине / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, А. Е. Агеева, В. И. Серебровский // Металлург. – 2023. – № 4. – С. 99-103.

33. Благовещенский, Ю. В. Консолидация нанопорошков WC - Со различными методами / Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева, Ю. И. Мельник [и др.] // Перспективные материалы. – 2011. – № S13. – С. 92-99.

34. Чувильдеев, В.Н. Высокопрочные ультрамелкозернистые материалы на основе карбида вольфрама, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания / В. Н. Чувильдеев, Ю. В. Благовещенский, М. С. Болдин [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2015. – Т. 41, № 8. – С. 86-94.

35. Креймер, Г. С. Прочность твердых сплавов / Г. С. Креймер. – 2 – е изд.
– М. : Металлургия, 1971. - 247 с.

36. Гольдшмидт, Х. Д. Сплавы внедрения / Х. Д. Гольдшмидт // М.: Мир. – 1971. – Т. 1. – С. 424.

Фальковский, В. А. Твердые сплавы / В. А. Фальковский, Л. И. Клячко.
 – М. : Руда и металлы, 2005. – 416 с.

38. Pearson, W. B. The crystal chemistry and physics of metals and alloys / W.B. Pearson. – New York : Wiley-Interscience; 1972. – 806 p.

39. Rautala, P. Tungsten-cobalt-carbon system / P. Rautala, J. T. Norton. // American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. – 1952. – V. 194.
– № 4. – P. 1045-50.

40. Alekseev, E. S. Band structure of hexagonal tungsten carbide / E. S. Alekseev, P. G. Arkhipov, S. V. Popova // Physica Status Solidi. – 1982. – V. 110. – № 2. – P. 151-154.

41. Gao, L. Synthesis of nanophase WC powder by a displacement reaction process / L. Gao, B. H. Kear // Nanostructured Materials. – 1997. – V. 9. – № 3. – P. 205-208.

42. García, J. Cemented carbide microstructures: a review / J. García et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – T. 80. – C. 40-68.

43. ГОСТ 9391-80 Сплавы твердые спеченные. Методы определения пористости и микроструктуры. – Издательство стандартов, 1985. – 30 с.

44. Бабич, М. М. Неоднородность твердых сплавов по содержанию углерода и ее устранение / М. М. Бабич. – Киев. : Наук. думка, 1975. – 174 с.

45. Третьяков, В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов / В. И. Третьяков. – М. : Металлургия, 1976. – 527 с.

46. Suzuki, H. The influence of binder phase composition on the properties of wc--co cemented carbides / H. Suzuki, H. Kubota. – Tokyo Univ. Sumitomo Electric Industries Ltd., Itami, Japan, 1966.

47. Панов, В. С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В. С. Панов, А. М. Чувилин. – М. : МИСИС, 2001. – 428 с.

48. Чапорова, И. Н. Структура спеченных твердых сплавов / И. Н. Чапорова, К. С. Чернявский. – М. : Металлургия, 1972. – 200 с.

49. Tsai, K.M. Sintering of binderless tungsten carbide / K. M. Tsai, C. Y. Hsieh,
H. H. Lu // Ceramics International. – 2010. – V. 36. – № 2. – P. 689-692.

50. Straumal, B. B. Pseudopartial wetting of WC/WC grain boundaries in cemented carbides / B. B. Straumal // Materials Letters. – 2015. – T. 147. – C. 105-108.

51. Zaitsev, A. A. Grain boundaries in WC-Co hardmetals with facetted and rounded WC grains / A. A. Zaitsev, D. Sidorenko, I. Konyashin // Materials Letters. – 2022. – T. 306. – C. 130941.

52. Konyashin, I. Strengthening zones in the Co matrix of WC–Co cemented carbides / I. Konyashin, F. Lachmann, B. Ries, A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, Chr. Kübel, L. Llanes, B. Baretzky // Scripta Materialia. – 2014. – T. 83. – C. 17-20.

53. Farag, S. The influence of grain growth inhibitors on the microstructure and properties of submicron, ultrafine and nano-structured hardmetals–A review / I. Farag, S. Konyashin, B. Riesa // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – V. 77. – P. 12-30.

54. Konyashin, I. Novel industrial hardmetals for mining, construction and wear applications / I. Konyashin et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – T. 71. – C. 357-365.

55. Roulon, Z. Carbide grain growth in cemented carbides sintered with alternative binders / Z. Roulon, J. M. Missiaen, S. Lay // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – T. 86. – C. 105088.

56. Ren, X. A review of cemented carbides for rock drilling: An old but still tough challenge in geo-engineering / X. Ren, H. Miao, Z. Peng // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – T. 39. – C. 61-77.

57. Fang, Z. Z. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide—a review / Z. Z. Fang, X. Wang, T. Ryu, K. S. Hwang [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2009. – V. 27. – No 2. – P. 288-299.

58. Straumal, B. B. Faceting/Roughening of WC/Binder Interfaces in Cemented Carbides: A Review / B. B. Straumal, I. Konyashin // Materials. – 2023. – T. 16. – №. 10. – C. 3696.

59. Konyashin, I. Wettability of tungsten carbide by liquid binders in WC–Co cemented carbides: Is it complete for all carbon contents? / I. Konyashin et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – T. 62. – C. 134-148.

60. Курлов, А. С. Вакуумный отжиг нанокристаллических порошков WC /
А. С. Курлов, А. И. Гусев // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – №.7. –
С.781-791.

61. Kim, H. C. Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten car- bide by feld-activated sintering / H. C. Kim, I. J. Shon, J. E. Garay, Z. A. Munir //

International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2004. – V. 22. – № 6. – P. 257-264.

62. Demirskyi, D. Peculiarities of the neck growth process during initial stage of spark-plasma, microwave and conventional sintering of WC spheres / D. Demirskyi, H. Borodianska, D. Agrawal, A. Ragulya [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – V. 523. – P. 1-10.

63. Красовский, П. В. Определение содержания кислорода в нанопорошках системы WC Co / П. В. Красовский, Ю. В. Благовещенский, К. В. Григорович // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – №. 9. – С. 1074-1079.

64. Krasovskii, P. V. XPS study of surface chemistry of tungsten carbides nanopowders produced through DC thermal plasma/hydrogen annealing process / P. V. Krasovskii et al. // Applied Surface Science. – 2015. – T. 339. – C. 46-54.

65. Sun, S. K. Fabrication of nanosized tungsten carbide ceramics by reactive spark plasma sintering / S. K. Sun, Y. M. Kan, G. J. Zhang // Journal of the American Ceramic Society. $-2011. - T. 94. - N_{\odot}. 10. - C. 3230-3233.$

66. Olevsky, E. Field-assisted sintering / E. Olevsky, D. Dudina // Science and Applications. – Cham : Springer International Publishing, 2018. – 425 p.

67. Dudina, D. V. Reactive spark plasma sintering: successes and challenges of nanomaterial synthesis / D. V. Dudina, A. K. Mukherjee // Journal of Nanomaterials. – 2013. – T. 2013. – C. 5-5.

68. Chuvildeev, V. N. Structure and properties of advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering / V. N. Chuvildeev et al. // Acta Astronautica. – 2015. – T. 109. – C. 172-176.

69. Blagoveshchenskiy, Y. V. Methods of compacting nanostructured tungstencobalt alloys from Nanopowders obtained by plasma chemical synthesis / Y. V. Blagoveshchenskiy et al. // Inorganic materials: applied research. – 2015. – T. 6. – C. 415-426.

70. Chuvil'deev, V. N. Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis / V. N. Chuvil'deev, Yu.V. Blagoveshchenskiy, A.V. Nokhrin, M. S. Boldin, N.V. Sakharov, N.V. Isaeva, S.V. Shotin, O. A. Belkin, A. A.

Popov, E. S. Smirnova, E. A. Lantsev // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 708. – P. 547-561.

71. Kumar, A. N. The sintering kinetics of ultrafine tungsten carbide powders /
A. N. Kumar, M. Watabe, K. Kurokawa // Ceramics International. – 2011. – V. 37. – №
7. – P. 2643-2654.

Buhsmer, C. P. Carbon self-diffusion in tungsten carbide / C. P. Buhsmer, P.
H. Crayton // Journal of Materials Science. - 1971. - V. 6. - P. 981–988.

73. Poetschke, J. V. Richter, T. Gestrich, Sintering behaviour of binderless tungsten carbide / J. Poetschke, V. Richter, T. Gestrich // Euro PM2012 Congress and Exhibition. -2012. - V. 1. - P. 7-12.

74. Ma, D. J. Submicron binderless tungsten carbide sintering behavior under high pressure and high temperature / D. J. Ma, Z. L. Kou, Y. J. Liu, Y. K. Wang [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2016. – V. 54. – P. 427-432.

75. Demirskyi, D. Initial stage sintering of binderless tungsten carbide powder under microwave radiation / D. Demirskyi, A. Ragulya, D. Agrawal // Ceramics International. – 2011. – V. 37. – № 2. – P. 50-512.

76. Konyashin, I. WC-Co-Re cemented carbides: Structure, properties and potential applications / I. Konyashin et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – T. 78. – C. 247-253.

77. Goren-Muginstein, G. R. Sintering study of nanocrystalline tungsten carbide
powders / G. R. Goren-Muginstein, S. Berger, A. Rosen // Nanostructured materials. –
1998. – T. 10. – №. 5. – C. 795-804.

78. Lay, S. High temperature creep of pure tungsten carbide and WC-Co alloys with low cobalt volumic ratios / S. Lay, F. Osterstock // Materials Science Research. – 1984. – V. 18. – P. 463-471.

79. Sun, J. A review on binderless tungsten carbide: development and application / J. Sun, J. Zhao, Z. Huang [et al.] // Nano-micro letters. – 2020. – V. 12. – P. 1-37.

80. Boch, P. Sintering and Microstructure of Ceramics / P. Boch, A. Leriche // Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applicatons; под ред. P. Boch, J. C. Niepce. - New Porth Beach : ISTE Ltd, 2007 – P. 55–94.

81. Coble, R. L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state difusion models / R. L. Coble // Journal of Applied Physics. $-1961. - V. 32. - N_{2} 5. - P.$ 787-792.

82. Coble, R. L. Sintering crystalline solids. II. Experimental test of difusion models in powder compacts / R. L. Coble // Journal of Applied Physics. -1961. - V. 32.- No. 5. - P. 793-799.

 Agte, C. Hilfsmetallarme Hartmetallegierungen / C. Agte, R. Kohlermann // Die Tech. – 1957. – V. 10. – P. 686-689.

84. Ungár, T. Particle-size, size distribution and dislocations in nanocrystalline tungsten-carbide / T. Ungár, A. Borbély, G. R. Goren-Muginstein, S. Berger [et al.], Nanostructured Materials. – 1911. – V. 11. – № 1. – P. 103-113.

85. Richter, V. Manufacturing and properties of superhard materials with ceramic sintering aids / V. Richter, G. Boden, M. Nebelung, M. Ruthendorf // COST503-3rd Round Annual Meeting: сб. науч. тр. / Subgroup Hard Materials, Hannover. – 1994.

86. Richter, V. Hard sintered materials made of nano-sized powders / V. Richter
 // Annual Report of Fraunhofer. – 1995. – P. 44–45.

87. Richter, V. Manufacturing and properties of super-ultrafne hardmetals / V. Richter // Annual Report of Fraunhofer. – 1997. – P. 46–47.

88. Ren, X. Effect of ZrC nano-powder addition on the microstructure and mechanical properties of binderless tungsten carbide fabricated by spark plasma sintering / X. Ren, Z. Peng, Ch. Zh. Wang, Fu, L. Qi, H. Miao // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – V. 48. – P. 398-407.

89. Wang, J. Effects and influence of Y_2O_3 addition on the microstructure and mechanical properties of binderless tungsten carbide fabricated by spark plasma sintering / J. Wang, D. Zuo, L. Zhu, W. W. Li [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – V. 71. – P. 167-174.

90. Zheng, D. ZrO₂ (3Y) toughened WC composites prepared by spark plasma sintering / D. Zheng, X. Li, Y. Li, Sh. Qu, Ch. Yang // Journal of Alloys and Compounds. - 2013. - V. 572. - P.62-67.

91. Zheng, D. Bulk WC–Al₂O₃ composites prepared by spark plasma sintering /
D. Zheng, X. Li, X. Ai, C. Yang [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – V. 30. – №. 1. – P. 51-56.

92. Kim, H. C. Rapid sintering process and mechanical properties of binderless ultra fine tungsten carbide / H. C. Kim et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2006. – T. 435. – C. 717-724.

93. Zhang, J. Binder-free WC bulk synthesized by spark plasma sintering / J.
Zhang et al. // Journal of alloys and compounds. – 2009. – T. 479. – №. 1-2. – C. 427-431.

94. Huang, B. Bulk ultrafine binderless WC prepared by spark plasma sintering
/ B. Huang, L. D. Chen, S. Q. Bai // Scripta Materialia. – 2006. – T. 54. – №. 3. – C. 441445.

95. Dopita, M. Field assisted sintering technique compaction of ultrafine-grained binderless WC hard metals / M. Dopita et al. //Acta Physica Polonica A. – 2012.
– T. 122. – №. 3. – C. 639-642.

96. Girardini, L. SPS, binderless WC powders, and the problem of sub-carbide /
L. Girardini, M. Zadra, F. Casari, A. Molinariet // Metal Powder Rep. – 2008. – V. 63. –
№ 4. – P. 18-22.

97. Grasso, S. Pressure effect on the homogeneity of spark plasma-sintered tungsten carbide powder / S. Grasso et al. //Journal of the American Ceramic Society. – $2009. - T. 92. - N_{\odot}. 10. - C. 2418-2421.$

98. Kim, D. et al. Characteristics of nanophase WC and WC-3 wt%(Ni, Co, and Fe) alloys using a rapid sintering process for the application of friction stir processing tools / D. Kim et al. // Advances in Materials Science and Engineering. – 2015. – T. 2015.

99. Kwon, Y. Mechanical properties of Binderless WC produced by Spark plasma sintering process / Y. Kwon et al. //International symposium on novel materials processing by advanced electromagnetic energy source. -2004. - C. 17.

100. Li, X. Research on binderless tungsten carbide prepared by spark plasma sintering / X. Li et al. // Applied Mechanics and Materials. – 2010. – T. 37. – C. 980-984.

101. Li, S. K. Dense pure binderless WC bulk material prepared by spark plasma sintering / S. K. Li, J. Q. Li, Y. Li, F. S. Liu [et al.] // Journal of Materials Science and Technology. – 2015. – V. 31. – № 14. – P. 1749-1756.

102. Maizza, G. Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters of pure ultrafine WC powder / G. Maizza et al. // Science and Technology of Advanced Materials. $-2007. - T. 8. - N_{\odot}. 7-8. - C. 644-654.$

103. Nino, A. Effects of carbon addition on microstructures and mechanical properties of binderless tungsten carbide / A. Nino, K. Takahashi, S. Sugiyama, H. Taimatsu // Metallurgical and Materials Transactions. – 2012. – V. 53. – № 8. – P. 1475-1480.

104. Poetschke, J. Influence and effectivity of VC and Cr3C2 grain growth inhibitors on sintering of binderless tungsten carbide / J. Poetschke, V. Richter, R. Holke // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – T. 31. – C. 218-223.

105. Sun, S. K. Reactive spark plasma sintering of binderless WC ceramics at 1500 °C / S. K. Sun et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. -2014. - T. 43. - C. 42-45.

106. Tang, W. Effect of direct current patterns on densification and mechanical properties of binderless tungsten carbides fabricated by the spark plasma sintering system
/ W. Tang et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017.
- T. 64. – C. 90-97.

107. Zalite, I. Sintering of nanosized tungsten carbide produced by gas phase synthesis / I. Zalite, J. Grabis, P. Angerer // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2008. – T. 47. – C. 669-673.

108. Johnson, D. L. Diffusion Sintering: I, Initial Stage Sintering Models and Their Application to Shrinkage of Powder Compacts / D. L. Johnson, I. B. Cutler // Journal of the American Ceramic Society. $-1963. - V. 46. - N_{\odot}. 11. - P. 541-545.$

109. Fang, Z. Z. Densification and grain growth during sintering of nanosized particles / Z. Z. Fang, H. Wang // International Materials Reviews. – 2008. – V. 53. – № 6. – P. 326-352.

110. Poetschke, J. Fundamentals of sintering nanoscaled binderless hardmetals /
J. Poetschke, V. Richter, A. Michaelis // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – V. 49. – P. 124-132.

Mayo, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafne particles /
M. J. Mayo // International Materials Reviews. – 1996. – V. 41. – № 3. – P. 85-115.

112. Koch, C. C. Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications / C. C. Koch. – New York : Noyes Publications, 2002 – P. 173–217

113. Berger, S. Nanocrystalline materials: a study of WC-based hard metals / S.
Berger, R. Porat, R. Rosen // Progress in Materials Science. – 1997. – V. 42. – № 1-4. –
P. 311-320.

114. Brookes, K. Nano carbides make for low temperature sintering / K. Brookes // Metal Powder Report. $-2009. - V. 64. - N_{\odot} 9. - P. 26-32.$

115. Leiderman, M. Sintering microstructure and properties of sub-micron cemented carbide / M. Leiderman, O. Botstein, A. Rosen // Powder Metallurgy. – 1997.
– V. 40. – P. 219.

116. Porat, R. Dilatometric study of the sintering mechanism of nanocrystalline cemented carbides / R. Porat, S. Berger, A. Rosen // Nanostructural. Materials. – 1996. – V. 7. – N_{2} 4. – P. 429-436.

117. Ogawa, H. Observation of sintering of several cemented carbides by a new high-temperature sintering dilatometer / H. Ogawa, Y. Kataoka // High Temp.-High Press.
- 1981. - V. 13. - № 5. - P. 481-494.

118. Goren-Muginstein, G. R. Sintering studies of nanocrystalline WC powder /
G. R. Goren-Muginstein, S. Berger, A. Rosen // 14th International Plansee Seminar. –
Reutte, 1997.

119. Chuvil'deev, V. N. Sparking plasma sintering of tungsten carbide nanopowders / V. N. Chuvil'deev, Y. V. Blagoveshchenskiy, A. V. Nokhrin, N. V. Sakharov et al. // Nanotechnologies in Russia. $-2015. - V. 10. - N_{\odot} 5-6. - P. 434-448.$

120. Kwak, B. W. Pulsed current activated rapid sintering of binderless nanostructured TiC and WC and their properties / B. W. Kwak, J. K. Yoon, I. J. Shon // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. $-2017. - V. 17. - N_{2} 6. - P. 4214-4217.$

121. Shon, I. J. Mechanical properties and rapid sintering of binderless nanostructured TiC and WC by high frequency induction heated sintering / I. J. Shon // Journal of Ceramic Processing Research. $-2016. - V. 17. - N_{\odot} 7. - P. 707-711.$

122. Shon, I. J. Properties of nanostructured tungsten carbide and their rapid consolidation by pulsed current activated sintering / I. J. Shon, B. R. Kim, J. M. Doh, J. K. Yoon, K. D. Woo // Physica Scripta. – 2010. – T. 139. – P. 014043.

123. Gurland, J. A study of the effect of carbon content on the structure and properties of sintered WC–Co alloys / J. Gurland // Trans. AIME. – 1954. – V. 200. -№ 3. – P. 285-290.

124. Fernandes, C. M. Cemented carbide phase diagrams: a review / C. M. Fernandes, A. M. R. Senos // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. $-2011. - V. 29. - N_{\odot} 4. - P. 405-418.$

125. Gubernat, A. Hot pressing of tungsten carbide with and without sintering additives / A. Gubernat, P. Rutkowski, G. Grabowski, D. Zientara // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – V. 43. – P. 193–199.

126. Gubernat, A. Fractography of dense metallike carbides sintered with carbon
/ A. Gubernat, L. Stobierski // Key Engineering Materials. – 2009. – V. 409. – P. 287–290.

127. Poetschke, J. Grain growth during sintering of tungsten carbide ceramics / J.
Poetschke, V. Richter, T. Gestrich, A. Michaelis // International Journal of Refractory
Metals and Hard Materials. – 2014. – V. 43. – P. 309–316.

128. Fox, R.T. Binderless tungsten carbide carbon control with pressureless sintering/ R.T. Fox, R. Nilsson // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – V. 76. – P. 82-89.

129. Nino, A. Effects of C and NbC additions on the microstructure and mechanical properties of binderless WC ceramics / A. Nino, K. Morimura, S. Sugiyama, H. Taimatsu // Key Engineering Materials. – 2017. – V. 749. – P. 205-210.

130. Zhang, G. Z. Effects of mixed carbon content on spark plasma sintering of binder-free nanostructured WC cemented carbides / G. Z. Zhang, C. Wang, J. X. Zhang, M. L. Zhou et al. // Rare Metals Cemented Carbides. – 2005. – V. 33. – № 2. – P. 12-15.

131. Курлов, А. С. Окисление порошков WC с разной дисперсностью при нагревании / А. С. Курлов, А. И. Гусев // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – №. 2. – С. 173-178.

132. Алексеева, Н. А. Прочность, твердость и вязкость металлокерамических твердых сплавов вольфрам – кобальт в зависимости от состава, структуры и температуры испытания / Н. А. Алексеева, А. И. Баранов, Г. С. Креймер // Металлургия и топливо. – 1959. – V. 3. – Р. 60-98.

133. Лошак, М.Г. Прочность и долговечность твердых сплавов/ М. Г. Лошак.
– Киев.: Наук.думка, 1984. – 328 с.

134. Kurlov, A. S. Effect of WC nanoparticle size on the sintering temperature, density and microhardness of WC-8 wt.% Co alloys / A. S. Kurlov, A. A. Rempel. // Inorganic Materials. $-2009. - V. 4. - N_{2} 45. - P. 380-385.$

135. Li, T. Abnormal grain growth of WC with small amount of cobalt. / T. Li, Q. Li, L. Lu, J. Y. H. Fuh, P. C. Yu // Philosophical Magazine. – 2007. – V. 87. – P. 5657-5671.

136. Li, T. Effects of lower cobalt binder concentrations in sintering of tungsten carbide / T. Li, Q. Li, J. Y. H. Fu, P. C. Yu // Materials Science and Engineering, A. – 2006.
– V. 430. – № 1-2. – P. 113-119.

137. Liu, K. Effect of Co content on microstructure and mechanical properties of ultrafine grained WC-Co cemented carbide sintered by spark plasma sintering. / K. Liu, Zh. Wang, Z. Yin, L. Cao [et al.] // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – № 15. – P. 18711-18718.

138. Chang, L., Ultrafine WC-0.5Co-xTaC cemented carbides prepared by spark plasma sintering/ L. Chang, Y. Jiang, W. Wang, X. Yue, H. Ru // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, – 2019. – V. 84. – ArcID. 104994.

139. Engqvist, H. A study of grain boundaries in a binderless cemented carbide /
H. Engqvist, G. A. Botton, N. Axen, S. Hogmark //International Journal of Refractory
Metals and Hard Materials. – 1998. – V. 16. – №. 4-6. – P. 309-313.

140. Zhang, L. Effects of cobalt additions on WC grain growth / L. Zhang, S. Chen, C. Shan, X. Cheng et al. // Journal Powder metallurgy. – 2012. – V. 55. – №. 3. – P. 200-205.

141. Pellan, M. Effect of binder composition on WC grain growth in cemented carbides / M. Pellan, S. Lay, J.-M. Missiaen, S. Norgren et al. //Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – V. 98. – №. 11. – P. 3596-3601.

142. Oliver, C. J. R. G. Kinetics of densification and grain growth in ultrafine WC-Co composites/ C. J. R. G. Oliver, E. A. Alvarez, J. L. García // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2016. – V. 59. – P. 121-131.

143. Petersson, A. Sintering shrinkage of WC–Co and WC–(Ti, W) C–Co materials with different carbon contents / A. Petersson // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. $-2004. - V. 22. - N_{\odot}. 4-5. - P. 211-217.$

144. Sun, J. L. Determination of microstructure and mechanical properties of functionally graded WC-TiC-Al₂O₃-GNPs micro-nano composite tool materials via two-step sintering/ J. L. Sun, J. Zhao, M. J. Chen, X. C. Wang [et al.] //Ceramics International. $-2017. - V. 43. - N_{\odot}. 12. - P. 9276-9284.$

145. Qiao, Z. Investigation of binderless WC–TiC– Cr_3C_2 hard materials prepared by spark plasma sintering (SPS) / Z. Qiao, J. Räthel, L. M. Berger, M. Herrmann // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – V. 38. – P. 7-14.

146. Li, Z. Hot pressing densification and grain growth behavior of WC-TiC-TaC
binderless carbide / Z. Li [et al.] // Mater. Sci. Eng. Powder Metall. – 2011. – V. 16. – №.
5. – P. 781-786.

147. Nino, A. Effects of ZrC and SiC addition on the microstructures and mechanical properties of binderless WC / A. Nino, Y. Izu, T. Sekine, S. Sugiyama [et al.] //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – V. 69. – P. 259-265.

148. Nino, A. Effects of carbide grain growth inhibitors on the microstructures and mechanical properties of WC–SiC–Mo₂C hard ceramics / A. Nino, N. Takahashi, S. Sugiyama, H. Taimatsu //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – V. 43. – P. 150-156.

149. Fazili A. et al. Effect of Al₂O₃ ceramic binder on mechanical and microstructure properties of spark plasma sintered WC-Co cermets / A. Fazili, L. Nikzad, M. R. RahimiPour, M. Razavi [et al.] //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – V. 69. – P. 189-195.

150. Vornberger, A. Manufacturing and properties of tungsten carbide-oxide composites / A. Vornberger, J. Pötschke, C. Berger // Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2017. – V. 742. – P. 223-230.

151. El-Kady, O. A. M. Effect of nano-yttria addition on the properties of WC/Co composites / O.A. El-Kady // Materials & Design (1980-2015). – 2013. – V. 52. –P. 481-486.

152. Ren, X. Influence of nano-sized La_2O_3 addition on the sintering behavior and mechanical properties of WC– La_2O_3 composites / X. Y. Ren, Z. J. Peng, C. Wang, H. Z. Miao // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – No. 10. – P. 14811-14818.

153. Ighodaro, Fracture toughness enhancement for alumina systems: a review /
O.L. Ighodaro, O.I. Okoli // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2008.
– V. 5. – №. 3. – P. 313-323.

154. Dong, W. Influence of VC and $Cr+C_2$ as grain growth inhibitors on WC– Al_2O_3 composites prepared by hot press sintering / W. Dong, S. Zhu, Y. Wang, T. Bai // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. –V. 45. – P. 223-229.

155. Dong, W. Influence of Al2O3 whisker concentration on mechanical properties of WC–Al2O3 whisker composite / W. Dong, S. Zhu, T. Bai, Y. Luo // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – №. 10. – P. 13685-13691.

156. Qu, H. Two step hot pressing sintering of dense fine grained WC–Al2O3 composites / H. Qu, S. Zhu // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – №. 5. – P. 5415-5425.

157. Chen, W. H. Sintering behavior and mechanical properties of WC-Al2O3 composites prepared by spark plasma sintering (SPS) / W.H. Chen, H.T. Lin, P.K. Nayak,
M.P. Chang [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. –
2015. – V. 48. – P. 414-417.

158. Dong, W. W. The effect of VC on the sintering ability and microstructure of WC-Al₂O₃ composites / W.W. Dong, S.G. Zhu, C.X. Ouyang // Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2014. – V. 490. – P. 43-48.

159. Pyachin, S. A. Electrospark coatings based on WC-Co alloys with aluminium oxide and carbon additives / S. A. Pyachin et al. // Materials Sciences and Applications, 2013. - V. 4. - No.3. - P. 5.

160. Oh, S. J. Enhanced mechanical properties and consolidation of the ultra-fine WC–Al₂O₃ composites using pulsed current activated heating / S.J. Oh, B.S. Kim, J.K. Yoon, K.T. Hong [et al.] // Ceramics International. – 2016. – V. 42. – №. 7. – P. 9304-9310.

161. Qu, H. Microstructure and mechanical properties of hot-pressing sintered WC-x vol.% Al₂O₃ composites / H. Qu, S. Zhu, Q. Li, C. Quyang //Materials Science and Engineering: A. – 2012. – V. 543. – P. 96-103.

162. Tuan, W. H. Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites / W.H. Tuan,
R.Z. Chen, T.C. Wang, C.H. Cheng [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. –
2002. – V. 22. – №. 16. – P. 2827-2833.

163. Basu, B. Development of WC–ZrO₂ nanocomposites by spark plasma sintering / B. Basu, J. H. Lee, D. Y. Kim // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – V. 87. – No. 2. – P. 317-319.

164. Malek, O. Processing of ultrafine ZrO_2 toughened WC composites / O. Malek, B. Lauwers, Y. Perez, P. D. Baets [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. - 2009. - V. 29. - No. 16. - P. 3371-3378.

165. Nasser, A. Influence of grain refinement on microstructure and mechanical properties of tungsten carbide/zirconia nanocomposites / A. Nasser, M.A. Kassem, A. Elsayed, M.A. Gepreel [et al.] //Journal of Materials Engineering and Performance. – 2016. – V. 25. – P. 5065-5075. 166. Basu, B. Pressureless sintering and tribological properties of WC–ZrO₂ composites / B. Basu, T. Venkateswaran, D. Sarkar // Journal of the European Ceramic Society. $-2005. - V. 25. - N_{\odot}. 9. - P. 1603-1610.$

167. Biswas, K. Densification and microstructure development in spark plasma sintered WC–6 wt% ZrO₂ nanocomposites / K. Biswas, A. Mukhopadhyay, B. Basu, K. Chattopadhyay // Journal of materials research. – 2007. – V. 22. – №. 6. – P. 1491-1501.

168. Basu, B. Development of WC–ZrO₂ nanocomposites by spark plasma sintering / B. Basu, J. H. Lee, D. Y. Kim // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – V. 87. – No. 2. – P. 317-319.

169. Holm, R. Electric contacts: theory and application / R. Holm. – Springer Science : Business Media, 2013.

170. Taimatsu, H. Effects of Cr_3C_2 and V_8C_7 on the microstructure and mechanical properties of WC-SiC whisker ceramics / H. Taimatsu, S. Sugiyama, M. Komatsu // Materials transactions. – 2009. – T. 50. – No. 10. – C. 2435-2440.

171. Nino, A. Microstructure and mechanical properties of WC-SiC composites /
A. Nino, Y. Nakaibayashi, S. Sugiyama, H. Taimatsu // Materials transactions. – 2011. –
V. 52. – №. 8. – P. 1641-1645.

172. Sugiyama, S., Preparation of WC-SiC whisker composites by hot pressing and their mechanical properties / S. Sugiyama, D. Kudo, H. Taimatsu // Materials transactions. $-2008. - T. 49. - N_{\odot}. 7. - C. 1644-1649.$

173. Nino, A. Effect of Mo_2C addition on the microstructures and mechanical properties of WC–SiC ceramics / A. Nino et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – T. 64. – C. 35-39.

174. Moskovskikh, D. O. Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes / D. O. Moskovskikh, A. S. Rogachev, Y. C. Lin [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35, No. 2. – P. 477-486. – DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.014.

175. Mukasyan, A. S. Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A critical review / A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, D. O. Moskovskikh, Z. S. Yermekova

// Ceramics International. - 2022. - Vol. 48, No. 3. - P. 2988-2998. - DOI
10.1016/j.ceramint.2021.10.207.

176. Shichalin, O. O. SPS hard metal alloy WC-8Ni-8Fe fabrication based on mechanochemical synthetic tungsten carbide powder / O. O. Shichalin, I. Y. Buravlev, A. S. Portnyagin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 816. – P. 152547. – DOI 10.1016/j.jallcom.2019.152547.

177. Ozerov, M. Deformation behavior and microstructure evolution of a Ti/TiB metal-matrix composite during high-temperature compression tests / M. Ozerov, M. Klimova, A. Kolesnikov [et al.] // Materials & Design. – 2016. – Vol. 112. – P. 17-26. – DOI 10.1016/j.matdes.2016.09.051.

178. Zhukov, I. Characterization of Ultra-Hard Ceramic AlMgB14-based Materials Obtained by Self-propagating High-Temperature Synthesis and Spark Plasma Sintering / I. Zhukov, P. Nikitin, A. Vorozhtsov // Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2021, Orlando, 01 января – 31 2021 года. – Orlando: Springer, 2021. – P. 37-41.

179. Bulat, L. P. On Improvement of Thermoelectric Properties of Bulk Bi-Sb-Te Nanostructures / L. P. Bulat, V. B. Osvenskii, Y. N. Parkhomenko [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 2016. – Vol. 45, No. 3. – P. 1648-1653.

180. Khasanov, O. Optical and mechanical properties of transparent polycrystalline MgAl2O4 spinel depending on SPS conditions / O. Khasanov, E. Dvilis, A. Khasanov [et al.] // Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics. – 2013. – Vol. 10, No. 6. – P. 918-920.

181. Dudina, D. V. Reactivity of materials towards carbon of graphite foil during Spark Plasma Sintering: A case study using Ni-W powders / D. V. Dudina, A. G. Anisimov, V. I. Mali [et al.] // Materials Letters. – 2016. – Vol. 168. – P. 62-67.

182. Grigoryev, E. G. Thermal processes during high-voltage electric discharge consolidation of powder materials / E. G. Grigoryev, E. A. Olevsky // Scripta Materialia. – 2012. – Vol. 66, No. 9. – P. 662-665.

183. Grigoriev, S. N. Development of DLC-coated solid SiAlON/TiN ceramic end mills for nickel alloy machining: Problems and prospects / S. N. Grigoriev et al. //Coatings. $-2021. - T. 11. - N_{\odot}. 5. - C. 532.$

184. Агеев, Е. В. Состав, структура и свойства твердосплавных изделий из электроэрозионных порошков, полученных из отходов твердого сплава Т5К10 в воде / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева // Металлург. – 2023. – № 6. – С. 53-58.

185. Агеев, Е. В. Результаты рентгеновских исследований вольфрамотитано-кобальтового сплава, изготовленного искровым плазменным спеканием твердосплавных электроэрозионных порошков, полученных в керосине / Е. В. Агеев, А. Е. Агеева // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2023. – Т. 19, № 3(219). – С. 116-120.

186. Сивков, А. А. Фактор выдержки времени при постоянной температуре в процессе искрового плазменного спекания / А. А. Сивков, Д. Ю. Герасимов, А. С. Ивашутенко, А. А. Евдокимов // Российские нанотехнологии. – 2017. – Т. 12, № 9-10. – С. 75-80.

187. Асваров, А. Ш. Лабораторная установка искрового плазменного спекания керамических и композиционных материалов / А. Ш. Асваров, А. Э. Муслимов, А. К. Ахмедов [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2019. – № 5. – С. 138-142.

188. Булат, Л. П. Распределение температуры и плотности тока при искровом плазменном спекании неоднородных образцов / Л. П. Булат, А. В. Новотельнова, Д. А. Пшенай-Северин [и др.] // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86, № 1. – С. 70-77.

189. Самохин, А. В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов / А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, Ю. В. Цветков // Химия высоких энергий. – 2006. – Т. 40, № 2. – С. 120-125.

190. Самохин, А. В. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа. II. Формирование наночастиц / А. В. Самохин, С. Н. Поляков, А. Г. Асташов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – № 3. – С. 12-17.

191. Благовещенский, Ю. В. Регулирование свойств нанопорошков тугополавких карбидов / Ю. В. Благовещенский и др. // Перспективные материалы.
 2018. – №. 1. – С. 66-73.

192. Чувильдеев, В. Н. Получение и исследование ультрамелкозернистого карбида вольфрама с высокой твердостью и трещиностойкостью / В. Н. Чувильдеев, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Сахаров, М.С. Болдин // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 463. – № 3. – С. 281-285.

193. Крохалев, А. В. Получение твердых сплавов на основе карбида кремния и карбида вольфрама с использованием взрывного нагружения / А. В. Крохалев, В. О. Харламов, М. А. Тупицин [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2017. – № 13(208). – С. 86-91.

194. Панов, В. С. Свойства твердого сплава ВК6, полученного из свспорошка карбида вольфрама / В. С. Панов, Ж. В. Еремеева, Е. В. Агеев [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2015. – № 3(60). – С. 32-35.

195. Патент № 2349424 С1 Российская Федерация, МПК В22F 9/22, С01В 31/34. Способ получения порошков на основе карбида вольфрама : № 2007138445/02 : заявл. 18.10.2007 : опубл. 20.03.2009 / Ю. В. Благовещенский, Н. В. Алексеев, А. В. Самохин [и др.] ; заявитель Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

196. Патент № 2311225 С1 Российская Федерация, МПК В01Ј 19/00. Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков : № 2006110838/15 : заявл. 05.04.2006 : опубл. 27.11.2007 / Н. В. Алексеев, А. В. Самохин, Ю. В. Цветков ; заявитель Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

197. Цветков, Ю. В., Панфилов С. А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. – 1980.

198. Цветков, Ю. В. Физикохимия плазменной металлургии / Ю. В. Цветков // Технология металлов. – 2006. – № 4. – С. 7-15.

199. Самохин, А. В. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа.І. Постановка задачи и проверка модели / А. В. Самохин, С. Н. Поляков, Н. В. Алексеев [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – № 6. – С. 40-46.

200. Благовещенский, Ю. В. Влияние условий формирования нанопорошков системы W-C в плазменной струе на синтез гексагонального монокарбида вольфрама / Ю. В. Благовещенский, Н. В. Алексеев, А. В. Самохин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2018. – № 5. – С. 5-11.

201. Благовещенский, Ю.В. Плазмохимический синтез высокодисперсных порошков карбидов ниобия и тантала / Ю. В. Благовещенский, Г. Н. Звиададзе, И. К. Тагиров // ФХОМ. 1982. № 6. С. 33-37.

202. Вольдман, Г. М. Кинетика процессов, протекающих при отжиге в водороде плазмохимических нанопорошков системы вольфрам-углерод / Г. М. Вольдман, Ю. В. Левинский, Ю. В. Благовещенский [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 4. – С. 23-27.

203. Tokita, M. Recent and future progress on advanced ceramics sintering by Spark Plasma Sintering / M. Tokita // Nanotechnologies in Russia. – 2015. – T. 10. – C. 261-267.

204. Tokita, M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology functionally gradient materials and unique synthetic processing methods from next generation of powder technology / M. Tokita // Journal of the Society of Powder Technology, Japan. – 1993. – T. $30. - N_{\odot}$. 11. – C. 790-804.

205. Mamedov, V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method / V. Mamedov // Powder Metallurgy. – 2002. – T. 45. – №. 4. – C. 322-328.

206. Munir, Z. A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // Journal of materials science. – 2006. – T. 41. – C. 763-777.

207. Orru, R. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti [et al.] // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2009. – V. 63. – №. 4-6. – P. 127-287.

208. Yanagisawa, O. Recent research on spark sintering process / O. Yanagisawa,
T. Hatayama, K. Matsugi // Bulletin Japan Inst. Metals. – 1994. – V. 33. – P. 1489-1496.

209. Grasso, S. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008 / S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza //Science and Technology of Advanced Materials. – 2009. – V. 10. – №. 5. – P. 053001.

210. Hulbert, D. M. The absence of plasma in "spark plasma sintering" / D. M. Hulbert, A. Anders, D.V. Dudina, J. Andersson [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 104. – №. 3. – P. 033305.

211. Yong, S. M. Study on carbon contamination and carboxylate group formation in Y₂O₃-MgO nanocomposites fabricated by spark plasma sintering / S. M. Yong, D. H. Choi, K. Lee, S.-Y. Ko // Journal of the European Ceramic Society. $-2020. - V. 40. - N_{\odot}$. 3. - P. 847-851.

212. Grasso, S. Highly transparent pure alumina fabricated by high-pressure spark plasma sintering / S. Grasso, B.-N. Kim, C. Hu, G. Maizza [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. $-2010. - V. 93. - N_{\odot}. 9. - P. 2460-2462.$

213. Bertrand, A. A comprehensive study of the carbon contamination in tellurite glasses and glass-ceramics sintered by spark plasma sintering (SPS) / A. Bertrand et al. // Journal of the American Ceramic Society. $-2014. - T. 97. - N_{\odot}. 1. - C. 163-172.$

214. Bokhonov, B. B. Carbon uptake during Spark Plasma Sintering: Investigation through the analysis of the carbide "footprint" in a Ni–W alloy / B. B. Bokhonov et al. // RSC advances. $-2015. - T. 5. - N_{\odot}. 98. - C. 80228-80237.$

215. Dudina, D. V. Reactivity of materials towards carbon of graphite foil during Spark Plasma Sintering: A case study using Ni–W powders / D. V. Dudina et al. // Materials Letters. – 2016. – T. 168. – C. 62-67.

216. Morita, K. Distribution of carbon contamination in oxide ceramics occurring during spark-plasma-sintering (SPS) processing: II-Effect of SPS and loading

temperatures / K. Morita et al. // Journal of the European Ceramic Society. -2018. - T. 38. $- N_{\odot}$. 6. - C. 2596-2604.

217. Сметанина, К. Е. Исследование твердых сплавов на основе карбида вольфрама методом послойного рентгеновского фазового анализа / К. Е. Сметанина и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – Т. 86. – №. 8. – С. 38-42.

218. Olevsky, E., Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials / E. Olevsky, L. Froyen // Scripta materialia. – 2006. – T. 55. – №. 12. – C. 1175-1178.

219. Anselmi-Tamburini, U. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions / U. Anselmi-Tamburini S. Gennari, J. E. Garay, Z. A. Munir // Materials Science and Engineering: A. $-2005. - T. 394. - N_{\odot}. 1-2. - C. 139-148.$

220. Olevsky, E. A. Fundamental aspects of spark plasma sintering: II. Finite element analysis of scalability / E. A. Olevsky et al. // Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – T. 95. – №. 8. – C. 2414-2422.

221. Munoz, S. Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering processes / S. Munoz, U. Anselmi-Tamburini // Journal of materials science. – 2010. – T. 45. – C. 6528-6539.

222. Yucheng, W. Study of temperature field in spark plasma sintering / W.
Yucheng, F. Zhengyi // Materials Science and Engineering: B. – 2002. – T. 90. – №. 1-2.
– C. 34-37.

223. Hu, Z. Y. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications / Z. Y. Hu, Z. H. Zhang, X. W. Cheng, F. C. Wang, Y. F. Zhang, S. L. Li // Materials & Design. – 2020. – T. 191. – C. 108662.

224. Yushin, D. I. Spark plasma sintering of cutting plates / D. I. Yushin, A. V. Smirnov, N. S. Pinargote, P. Yu. Peretyagin, P. Y., V. A. Kuznetsov, R. Torrecillas // Russian Engineering Research. – 2016. – V. 36. – P. 410-413.

225. Giacomo, C., Estournès C., Garay J., Orrù R. Spark Plasma Sintering / C. Giacomo, C. Estournès, J. Garay, R. Orrù. – Elsevier, 2019. – P. 340.

226. Афанасьева, С. А. Исследование расчетно-экспериментальным методом упругопластических свойств ударников из сплава на основе карбида вольфрама при взаимодействии со стальной мишенью / С. А. Афанасьева, Н. Н. Белов, В. В. Буркин [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2022. – Т. 95, № 1. – С. 107-114.

227. Савиных, А. С. Влияние содержания кобальта на прочностные свойства керамики на основе карбида вольфрама при динамических нагрузках / А. С. Савиных, С. В. Разоренов // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88, № 3. – С. 368-373. – DOI 10.21883/JTF.2018.03.45592.2267.

228. Ищенко, А. Н. Исследование высокоскоростного взаимодействия образцов из карбидовольфрамового сплава с многокомпонентной связкой со стальной преградой / А. Н. Ищенко, В. В. Буркин, А. С. Дьячковский [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2021. – Т. 47, № 14. – С. 11-13. – DOI 10.21883/PJTF.2021.14.51179.18678.

229. Маевский, К. К. Численное моделирование поведения карбидов при высокоэнергетическом воздействии / К. К. Маевский // Журнал технической физики. – 2022. – Т. 92, № 1. – С. 100-107.

230. Савиных, А. С. Затухание упругого предвестника и откол в беспористой керамике карбида вольфрама / А. С. Савиных, И. А. Черепанов, С. В. Разоренов [и др.] // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89, № 3. – С. 392-396. – DOI 10.21883/JTF.2019.03.47174.263-18.

231. Young, W. S. Initial sintering with constant rates of heating / W. S. Young, I.
B. Cutler // Journal of American Ceramic Society. – 1970. – V. 53. – №. 12. – P. 659-663.

232. Чувильдеев, В. Н. Сравнительное исследование горячего прессования и искрового плазменного спекания порошков Al₂O₃-ZrO₂-Ti(C,N) / В. Н. Чувильдеев, М. С. Болдин, Я. Г. Дятлова, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян // Неорганические материалы. 2015. – Т. 51. – №. 9. – С. 1128-1134.

233. Erdelyi, G. Dislocation and grain boundary diffusion in non-metallic system.
In book "Diffusion in Non-Metallic Solids (Part 1)" Chapter 11 // G. Erdelyi, D. L. Beke
// London-Bornstein. – Group III Condensed Mater. – 1999. – V. 33B1. – P. 1-48.

234. Ланцев, Е. А. Исследование кинетики электроимпульсного плазменного спекания ультрамелкозернистых твердых сплавов WC-10% Co / E. A. Ланцев, В. Н. Чувильдеев, А. В. Нохрин, М. С. Болдин, Ю. В. Цветков, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева, П. В. Андреев, К. Е. Сметанина // Физика и химия обработки материалов. – 2019. – №. 6. – С. 36-51.

235. Krasovskii, P. V. Determination of oxygen in WC-Co nanopowders / P. V.
Krasovskii, Yu. V. Blagoveshchenskii, K. V. Grigorovich // Inorganic materials. – 2008.
V. 44. – P. 954-959.

236. Blagoveshchenskiy, Y. V. Tuning the properties of refractory carbide nanopowders / Y. V. Blagoveshchenskiy, N. V. Isaeva, M. A. Sinaiskiy, A.V. Ankudinov // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – V. 9. – P. 924-929.

237. Wei, C. B. Microstructure and properties of ultrafine cemented carbides— Differences in spark plasma sintering and sinter-HIP / C. B. Wei, X. Y. Song, J. Fu, X. M. Liu // Materials Science and Engineering: A. – 2012. – V. 552. – P. 427-433.

238. Sargent, P. M. A deformation map for cobalt / P. M. Sargent, G. Malakondaiah, M. F. Ashby // Scripta Metallurgica. – 1983. – V. 17. – №. 5. – P. 625-29.

239. Sritharan, T. The creep of Beta-Cobalt at low stresses / T. Sritharan, H. Jones
// Acta Metallurgica. – 1979. – V. 27. – №. 7. – P.1293-1300.

240. Wei, C. Effect of carbon addition on microstructure and properties of WC– Co cemented carbides / Ch. Wei, X. Song, J. Fu, X. Lv // Journal of Materials Science & Technology. – 2012. – V. 28. – №. 9. – P. 837-843.

241. Missiaen, J. M. Solid-state spreading and sintering of multiphase materials /
J.-M. Missiaen // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – V. 475. – №. 1-2. – P.
2-11.

242. Lantsev, E. A. Investigation of aspects of high-speed sintering of plasmachemical nanopowders of tungsten carbide with higher content of oxygen / E. A. Lantsev, N. V. Malekhonova, Y. V. Tsvetkov [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – V. 12. – №. 3. – P. 650-663.

243. Lantsev, E. A. Study of High-Speed Sintering of Fine-Grained Hard Alloys
Based on Tungsten Carbide with Ultralow Cobalt Content: Part I. Pure Tungsten Carbide
/ E. A. Lantsev, N. V. Malekhonova, V. N. Chuvil'deev [et al.] // Inorganic Materials:
Applied Research. – 2022. – V. 13. – №. 3. – P. 761-774.

244. Blagoveshchenskiy, Y. V. Spark Plasma Sintering of WC–10Co Nanopowders with Various Carbon Content Obtained by Plasma-Chemical Synthesis / Y. V. Blagoveshchenskiy, N. V. Isaeva, E.A. Lantsev [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – V. 12. – P. 528-537.

245. Rahaman, M.N. Ceramic processing and sintering (2nd edition) / M. N. Rahaman – Marcel Dekker, Inc., 2003. – 875 p.

246. Boldin, M. S. Investigation of the densification behavior of alumina during Spark Plasma Sintering / M. S. Boldin, A. A. Popov, E. A. Lantsev, A. V. Nokhrin, V. N. Chuvil'deev // Materials. 2022. – V. 15. – Iss. 6. – P. 2416.

247. Болдин, М.С. Высокоскоростное электроимпульсное плазменное спекание мелкозернистых керамик Al₂O₃-SiC. Исследование микроструктуры и механических свойств / М.С. Болдин, А. А. Попов, А. А. Мурашов, Н. В. Сахаров // Журнал Технической Физики. – 2022. – Т. 92. – № 10. – С. 1571-1581.

Приложение А. Исследование особенностей высокотемпературной деформации мелкозернистых керамик из карбида вольфрама

Введение

В настоящее время изделия из карбида вольфрама играют большую роль в промышленности. Мелкозернистые износостойкие керамики из карбида вольфрама могут широко применяться в качестве режущих инструментов в машино- и станкостроении, буров в горнодобывающей промышленности и др. [A1, A2]. Поэтому в последние десятилетия большое внимание уделяется созданию высокоплотного материала из чистого карбида вольфрама, обладающего высокой твердостью [A3-A5].

Из-за того, что изделия из карбида вольфрама должны эксплуатироваться при то актуальной является повышенных температурах, задача исследования высокотемпературной деформации карбида вольфрама. В настоящее время существует много исследований посвященных проблеме высокотемпературной деформации твердых сплавов на основе карбида вольфрама [А6-А10], а имеющиеся данные по чистому карбиду вольфрама единичны и их затруднительно объяснить в рамках традиционных моделей высокотемпературной деформации. Например, группа проф. S. Lay [A11] обнаружила, что деформация чистого карбида вольфрама характеризуется аномально низкими значениями энергии активации 240 кДж/моль (60 ккал/моль), которые оказались в 2 раза меньше, чем энергия активации ползучести твердых сплавов WC-Co (~130 ккал/моль). Отметим, что данные значения энергии активации ползучести оказываются меньше энергии активации зернограничной диффузии углерода ¹⁴С в монокарбиде вольфрама (284 кДж/моль) [А12], что также является крайне неожиданным результатом. Величина коэффициента *n* в уравнении степенной ползучести для образцов чистого карбида вольфрама при этом варьировалась от 2 до 3 [A11]. Тем не менее, не смотря на противоречивость результатов, работы [А7, А11] французской группы под руководством проф. S. Lay вплоть до настоящего времени остаются единственными

исследованиями процесса высокотемпературной деформации чистого карбида вольфрама.

Важным научным аспектом изучения механизмов высокотемпературной деформации карбида вольфрама являются приложения, связанные с процессом высокоскоростного ЭИПС керамик на основе карбида вольфрама. Как уже было ЭИПС, представляющая собой сказано ранее, технология технологию высокоскоростного горячего прессования, позволяет реализовать высокие скорости нагрева (до 2500°С/мин) с одновременным приложением давления [A13, A14]. Это позволяет с помощью технологии ЭИПС формировать в спеченных керамиках микроструктуру с малым размером зерна, близким к начальному размеру частиц порошка, высокой плотностью и, как следствие, с высокими механическими свойствами [А4, А5, А15, А16]. Ранее в работах [А17, 18] было показано, что кинетика процесса высокоскоростного спекания карбида вольфрама на стадии интенсивной усадки связана с процессом пластической деформации отдельных частиц α -WC, в том числе – в присутствии частиц W₂C и вольфрама α -W, образующихся в результате «распада» монокарбида вольфрама.

В Приложении А представлены результаты исследований высокотемпературного деформационного поведения спеченных керамик из карбида вольфрама с различным размером зерна.

Оборудование, материалы, методики эксперимента

В качестве объектов исследования выступали образцы карбида вольфрама α-WC с различным начальным размером зерна, изготовленные методом ЭИПС из порошком с начальным размером частиц 3 мкм (керамика A1), 0.8 мкм (керамика A2) и плазмохимического нанопорошка с размером частиц ~95 нм (керамика A3). Микроструктура и свойства данных керамик подробно описаны в Главе 3 диссертации.

Компактирование цилиндрических образцов диаметром 12 мм и высотой h = 12 мм проводилось методом ЭИПС при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625. Образцы спекались из порошковых прессовок массой 22.5 г в режиме непрерывного нагрева с заданной скорость 50° С/мин до температуры спекания T_s с последующим охлаждением в свободном режиме. Выдержка при температуре T_s отсутствовала. Спекание проводилось в условиях одноосного давления 70 МПа, которое прикладывалось к образцам одновременно с началом нагрева. Температура определялась оптическим пирометром CHINO IR-AH, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы. Точность определения температуры составляла $\pm 20^{\circ}$ С.

Высокотемпературная деформация спеченных образцов производилась с помощью установки Dr. Sinter model SPS-625. Для испытаний на ползучесть образцы помещались в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 20 мм, который был больше, чем диаметр спеченных керамических образцов.

Для проведения испытаний методом изотермической выдержки при различных температурах (Режим 1), образцы керамик нагревались со скоростью 25° С/мин до заданной температуры ($T_{h1} = 1300, 1325, 1350, 1375^{\circ}$ С), после чего осуществлялась изотермическая выдержка длительностью 30 мин при каждой температуре T_{h1} при постоянном приложенном одноосном напряжении 70 МПа. Выбранные температуры соответствовали стадии интенсивной усадки порошков. В процессе изотермической выдержки фиксировалась зависимость усадки L_{eff} от времени выдержки при различных температурах. Испытания по Режиму 1 использовались для определения энергии активации ползучести Q_{cr} .

Испытания методом «скачков напряжений» проводились в режиме изотермической выдержки при температуре $T_{h2} = 1325$ °C (Режим 2), при которой варьировалась величина приложенного напряжения. В процессе эксперимента увеличивалась приложенное к образцу напряжение (50, 70, 90 МПа), после чего образец выдерживался при данном напряжении в течение 15 мин. В процессе эксперимента фиксировалась зависимость эффективной усадки и скорости усадки от величины приложенного напряжения при данной температуре. Для некоторых керамик проводились дополнительные исследования влияния напряжения на скорость деформации в режиме изотермической выдержки. Испытания по Режиму 2 использовались для определения величины коэффициента *n* в уравнении

ползучести. Ранее данный подход был успешно использован для анализа механизмов спекания мелкозернистых керамик на основе оксида алюминия [A19].

Для учета вклада термического расширения пресс-формы производился эксперимент по нагреву пустых пресс-форм. Истинная величина усадки (L) определялась путем вычитания теплового расширения пресс-формы из экспериментально измеренной «эффективной» величины L_{eff}(T, t). Корректность расчета истинной усадки верифицировали путем измерения высоты образцов после испытаний на ползучесть (Рисунок A1).



Рисунок А1 – Фотографии разрезанных вдоль оси образцов керамик А1 (а) и А3 (б) после испытаний на ползучесть в режиме изотермической 30-минутной выдержки при напряжении 70 МПа и при различных температурах: (1) исходный образец, (2) 1300°С, (3) 1325°С, (4) 1350°С

Исследования микроструктуры образцов проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL **JSM-6490** энергодисперсионным c микроанализатором Oxford Instruments INCA 350. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_a, шаг сканирования 0.04°, время экспозиции в точке 2 с). Качественный фазовый анализ проводился в программе «Diffrac.EVA». Количественный анализ определялся методом Ритвельда. Точность определения содержания частиц α-WC и W₂C составляла ±0.5%. Твердость керамик измерялись с помощью микротвердомера Qness A60+. Величина нагрузки составила 10 кг, время нагружения составило 15 с.

Величина минимальной трещиностойкости (K_{IC}) рассчитывалась по модели Палмквиста, по длине наибольшей радиальной трещины.

Перед исследованием фазового состава, микроструктуры и механических свойств керамик спеченные образцы подвергались механической шлифовке и полировке для устранения науглероженного слоя толщиной ~300-350 мкм (Рисунок A2). Очистка проводилась с использованием установки Gidroabraziv MS41.



Рисунок А2 – Типичная микроструктура поверхностного слоя керамики А2 в состоянии после ЭИПС

Описание экспериментальных результатов

Аттестация объектов исследования

Образцы керамик имеют однородную мелкозернистую микроструктуру; средний размер зерна в керамиках близок к начальному размеру частиц (Рисунок АЗ). Относительная плотность керамик А1, А2 и А3 составила 99.2%, 96.6% и 96.1%, соответственно.






Рисунок А3 – Электронно-микроскопическое изображение порошков исходных порошков (а, в, д) и микроструктуры керамик (б, г, е) спеченных из этих порошков. РЭМ

Во всех керамиках присутствует фаза W_2C . Анализ результатов РФА показывает, с увеличением начального размера частиц α -WC наблюдается уменьшение массовой доли карбида W_2C . Так, в образцах керамики A3 содержание фазы W_2C составило 5.9 ± 0.8 вес.%, в то время как в образцах керамик A2 и A1 массовое содержание W_2C составило 2.4 ± 0.5 и $2.1 \pm 0.5\%$, соответственно¹³. Рентгеновских пиков, соответствующих фазе вольфрама α -W не выявлено. Таким образом можно сделать вывод, что при ЭИПС промышленных субмикронных и микронных порошков увеличения содержания частиц фазы W_2C не произошло, в то время как при спекании плазмохимических нанопорошков наблюдается существенное увеличение массовой доли частиц W_2C .

¹³ Средняя массовая доля частиц W₂C определялась путем усреднения данных для нескольких образцов (не менее 4x)

Керамика АЗ имеет твердость ~28 ГПа, в то время как образцы керамик А2 и А1 имеют значения твердость 24.2 и 21.0 ГПа, соответственно. Минимальные значения трещиностойкости оказываются несколько ниже, чем результаты, представленные в работах [А4, А14, А17, А18], что, видимо, связано с присутствием фазы W₂C в составе спеченных образцов.

3.2 Испытания керамик на ползучесть

На Рисунке А4 представлены графики зависимости усадки (деформации спеченных керамических образцов) от времени изотермической выдержки. Зависимости L(t) имеют трехстадийный характер: стадия термического расширения образцов, на которой эффективная усадка образцов может быть отрицательной (Стадия I), начальная стадия ползучести, на которой наблюдается быстрое увеличение деформации образцов (Стадия II) и, наконец, стадия установившейся ползучести (Стадия III), на которой наблюдается характер линейный зависимости L(t). Расчет скорости ползучести образцов проводился для линейных участков зависимостей L(t). Анализ представленных на Рисунке А4 зависимостей показывает, что с повышением температуры выдержки наблюдается увеличение деформации и скорости деформации образцов.

Для изучения влияния приложенного давления в процессе изотермической выдержки на скорость деформации керамик карбида вольфрама образцы были испытаны при температуре T_{h2}=1325°C с варьированием приложенного давление от 50 до 90 МПа с шагом 20 МПа и 15 минутной выдержкой при каждом значении. На Рисунке A4 б, г представлены графики зависимости усадки и величины прикладываемой нагрузки к образцам от времени эксперимента. Видно, что при увеличении напряжения происходит скачкообразное увеличение скорости деформации образцов, после чего наблюдается стадия установившейся ползучести с постоянной скоростью деформации. Стоит отметить, что при уменьшении среднего размера зерен карбида вольфрама наблюдается увеличение значений абсолютной усадки (деформации) испытуемых образцов. Так, для образцов керамик A3, A2 и A1 величина усадки в конце эксперимента при величине

прикладываемой нагрузки равной 16.5 кН составила 5.5, 4.0 и 1,6 мм, соответственно.



Рисунок А4 – Зависимость усадки (деформации) L от времени выдержки t для образцов керамик А1 (a, б) и А2 (в, г) при испытаниях на ползучесть в режиме изотермической выдержки (a, в) и в режиме «скачков напряжений» при T_{h2}=1325°C (б, г)

Зависимость степени деформации ε_{max} от температуры испытания в полулогарифмических координатах $\ln(\varepsilon_{max}) - T_m/T$ с хорошей точностью может быть аппроксимирована прямой линией (Рисунок A5). Коэффициент достоверности линейной аппроксимации для зависимости $\ln(\varepsilon_{max}) - T_m/T$ превышает $R^2 > 0.96$.



256

Рисунок А5 – Зависимости максимальной деформации образцов от температуры испытания на ползучесть в режиме изотермической 30-минутной выдержки при напряжении 70 МПа. Анализ результатов испытаний по Режиму 1

При уменьшении среднего размера зерен наблюдается увеличение деформации испытуемых образцов. Так, для образцов керамик A1, A2 и A3 с размером зерна 3, 1 и 0.15 мкм, соответственно, величина деформации є_{тах} после 30-минутной выдержки при напряжении 70 МПа составила 12, 31.8 и 49%, соответственно. Более деформации УМЗ керамики высокая степень подтверждается результатами измерения геометрических размером образов после испытаний (Рисунок А1). Из Рисунка А1 видно, что деформация карбида вольфрама режиме ползучести происходит без разрушения образцов и без образования макродефектов в виде крупных пор или трещин. Степень деформации образцов керамики А3 оказывается больше, чем степень деформации керамики А1 (Рисунок А1).

Деформация при повышенной температуре не приводит к изменению формы и размеров зерен WC, зерна карбида вольфрама после испытаний на ползучесть сохраняют свою правильную форму (Рисунок Аб). Средний размер зерна в центральной части образцов соответствует среднему размеру зерен на краю образца, а средний размер и объемная доля пор в образцах после испытаний на ползучесть соответствуют аналогичным параметрам для образцов в исходном состоянии. Таким образом, в образцах карбида вольфрама не наблюдается заметного пластического роста пор при испытаниях на ползучесть.



Рисунок А6 – Микроструктура керамик А3 (а, б), №2 (в, г) и А1 (д, е) после ЭИПС (а, в, д) и испытаний на ползучесть при температуре 1350 °С (б, г, е). РЭМ

Анализ результатов

Механизм ползучести в режиме изотермической выдержки определялся на основании анализа данных, представленных на Рисунке А4 в соответствии с процедурой, описанной в работах [A20, A21]. По углу наклона зависимости усадки от времени выдержки на стадии стационарного течения в линейном приближении определялась скорость усадки ($\Delta L/\Delta t$), пропорциональная скорости ползучести ($\dot{\epsilon}$).

В соответствии с уравнением степенной ползучести (см. формулы (1)-(2)) [A21] энергия активации на стадии изотермической усадки может быть определена по углу наклона зависимости ln(έ) - T_m/T (Рисунок А7а), а величина коэффициента *n* – по углу наклона зависимости ln(έ) - σ/G (Рисунок А7б):

$$\dot{\varepsilon} = AD_{eff}(Gb/kT)(\sigma/G)^n, \tag{1}$$

$$D_{\rm eff} = D_0 \exp(-Q_{\rm eff}/kT), \qquad (2)$$

где А - безразмерный коэффициент; D_{eff} - эффективный коэффициент диффузии, b – вектор Бюргерса, G – модуль сдвига (G = 275 ГПа), σ – величина приложенного давления, T – температура испытаний (в K), Q_{eff} – эффективная энергия активации процесса. Точность определения энергии активации Q_{cr} составляла ±2 kT_m.



Рисунок А7 – Зависимости $\ln(\dot{\epsilon})$ - T_m/T (а) и $\ln(\dot{\epsilon}) - \ln(\sigma/G)$ (б) для определения параметров уравнения ползучести керамических образцов карбида вольфрама

Точность определения энергии активации Q_{cr} составляла ±2 kT_m. Обобщение полученных результатов показывает, что образцы УМЗ керамики АЗ имеют энергию активации ползучести равной ~31 kT_m (~790 кДж/моль), в то время как образцы керамик A2 и A1 имеют энергию активации ~15 ±2 kT_m (380 кДж/моль) и 22 ±2 kT_m (560 кДж/моль), соответственно. Отметим, что значения энергий активации ползучести для образцов спеченных из промышленных порошков немного выше, чем энергия активации объемной диффузии углерода ¹⁴С в кристаллической решетке монокарбида вольфрама, которая составляет 88 ккал/моль ~ 360 кДж/моль [A12]. Аналогичный результат, когда энергия активации ползучести больше, чем энергия активации объемной или зернограничной обнаруживается гетеродиффузии, часто при испытаниях на ползучесть керамических материалов [А22].

Для того, чтобы установить природу ползучести монокарбида вольфрама в данных условиях необходимо определить величину коэффициента *n* в уравнении (1). Величина *п* определялась путем анализа зависимостей усадки от приложенного давления. На полученных зависимостях, для каждого напряжения (50, 70, 90 МПа) на стадии установившегося течения, по углу наклона зависимости L(t) определялась величина скорости усадки ($\Delta L/\Delta t$), пропорциональная скорости деформации (*έ*) предварительно спеченного образца. Величина коэффициента *n*, определенная по углу наклона зависимости скорости усадки от величины приложенного напряжения в логарифмических координатах $\ln(\dot{\varepsilon})$ - $\ln(\sigma/G)$, уменьшается от 3-3.7 до 2.4 при увеличении среднего размера зерна керамики (Рисунок А7). Точность определения величины n составляла ± 0.3 -0.5. Полученные значения коэффициента *n* свидетельствуют о том, что в исследуемом интервале (1300-1375 °C) MΠa) температур И напряжений (50-90 механизмом высокотемпературной деформации мелкозернистых керамик на основе карбида вольфрама является процесс степенной ползучести.

В заключении следует обсудить рассчитанные значения энергии активации ползучести в образцах карбида вольфрама. По нашему мнению, одним из важных факторов, оказывающих влияние на скорость и энергию активации ползучести

259

карбида вольфрама, является наличие частиц W₂C. Мы предполагаем, что также, как и в случае металлических сплавов [A21], наличие в структуре керамики частиц второй фазы будет приводить к увеличению коэффициента *n* и увеличению энергии активации степенной ползучести, связанной с движением решеточных дислокаций в поле равномерно распределенных точечных препятствий.

Плазмохимические нанопорошки имеют повышенную концентрацию кислорода, а керамические образцы, изготовленные из данных порошков, имеют повышенное содержание частиц W₂C. При нагревании адсорбированный кислород реагирует с атомами углерода в кристаллической решетке монокарбида вольфрама WC, что приводит к образованию CO_x и низшего карбида W₂C [A23]. Образующиеся частицы второй фазы W₂C препятствуют свободному скольжению и переползанию дислокаций в объеме кристаллической решетки карбида вольфрама, что приводит к увеличению энергии активации пластической деформации керамики [A21].

Выводы

Проведено исследование механизмов ползучести образцов чистого карбида вольфрама в интервале температур 1300-1375 °С и при напряжениях 50-90 МПа. Испытывались образцы карбида вольфрама с различным начальным размером зерна (~0.15 мкм, ~ 1 мкм и ~3 мкм), полученные методом ЭИПС из порошков различной дисперсности (50 нм, 0.8 мкм, 3 мкм). Показано, что энергия активации ползучести уменьшается от 31 kT_m (790 кДж/моль) до 15-22 kT_m (380-560 кДж/моль) при увеличении среднего размера зерна и уменьшении содержания фазы W₂C в спеченных образцах. Величина коэффициента степенной ползучести *п* лежит в интервале от 2.4 до 3-3.7. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс низкотемпературной ползучести в данных условиях контролируется процессом скольжения решеточных дислокаций В равномерно поле распределенных препятствий.

260

Список литературы

[A1]. Панов, В. С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В. С. Панов, А. М. Чувилин. – М. : МИСИС, 2001. – 428 с.

[A2]. Курлов, А. С. Физика и химия карбидов вольфрама / А. С. Курлов, А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2013. – 272 с.

[A3]. Sun, J. A review on binderless tungsten carbide: development and application / J. Sun, J. Zhao, Z. Huang [et al.] // Nano-micro letters. – 2020. – V. 12. – P. 1-37.

[A4]. Chuvil'deev, V. N. Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis / V. N. Chuvil'deev, Yu.V. Blagoveshchenskiy, A.V. Nokhrin, M. S. Boldin, N.V. Sakharov, N.V. Isaeva, S.V. Shotin, O. A. Belkin, A. A. Popov, E. S. Smirnova, E. A. Lantsev // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 708. – P. 547-561.

[A5]. Kumar, A. N. The sintering kinetics of ultrafine tungsten carbide powders /
A. N. Kumar, M. Watabe, K. Kurokawa // Ceramics International. – 2011. – V.37. – №.
7. – P. 2643-2654.

[A6]. Roebuck, B. Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC–Co hardmetals / B. Roebuck, E. A. Almond // International Materials Reviews. – 1988. – V. 33. – №. 1. – P. 90-112.

[A7]. Lay, S. High temperature creep of WC-Co alloys / S. Lay, J. Vicens, F. Osterstock // Journal of materials science. – 1987. – T. 22. – №. 4. – C. 1310-1322.

[A8]. Yousfi, M. A. Deformation mechanisms in a WC–Co based cemented carbide during creep / M. A. Yousfi, J. Weidow, A. Nordgren, L. K. L. Falk [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – V. 49. – P. 81-87.

[A9]. Zaitsev, A. A. Compressive creep of coarse-grain WC–Co and WC–TaC–Co hardmetals with uniform microstructure comprising rounded WC grains / A. A. Zaitsev,
A. V. Korotitskiy, E. A. Levashov, E. N. Avdeenko // Materials Science and Engineering:
A. – 2020. – V. 795. – P. 139998.

[A10]. Milman, Y. V. Results from bending tests on submicron and micron WC–Co grades at elevated temperatures / Y. Milman, S. Luycks, V. Goncharuck // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2002. – V. 20. – N_{\odot} . 1. – P. 71-79.

[A11]. Lay, S. High temperature creep of pure tungsten carbide and WC-Co alloys with low cobalt volumic ratios / S. Lay, F. Osterstock // Materials Science Research.
 - 1984. - V. 18. - P. 463-471.

[A12]. Buhsmer, C. P. Carbon self-diffusion in tungsten carbide / C. P. Buhsmer, P. H. Crayton // Journal of Materials Science. – 1971. – V. 6. – P. 981–988.

[A13]. Tokita, M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method,
 Systems, Ceramics Applications and Industrialization / Tokita M. // Ceramics. – 2021. –
 V. 4. – P. 160-198.

[A14]. Chuvildeev, V. N. Structure and properties of advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering / V. N. Chuvildeev, M. S. Boldin, A. V. Nokhrin, Y. V. Blagoveshchensky // Acta Astronautica. – 2015. – V. 109. – P. 172-176.

[A15]. Demirskyi, D. Peculiarities of the neck growth process during initial stage of spark-plasma, microwave and conventional sintering of WC spheres / D. Demirskyi, H. Borodianska, D. Agrawal, A. Ragulya [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – V. 523. – P. 1-10.

[A16]. Cha, S. I. Microstructures of binderless tungsten carbides sintered by spark plasma sintering process / S. I. Cha, S. H. Hong // Materials Science and Engineering, A. – 2003. – V. 356. – № 1-2. – P. 381-389.

[A17]. Lantsev, E. A. Investigation of aspects of high-speed sintering of plasma-chemical nanopowders of tungsten carbide with higher content of oxygen / E. A. Lantsev, N. V. Malekhonova, Y. V. Tsvetkov [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. $-2021. - V. 12. - N_{\odot}. 3. - P. 650-663.$

[A18]. Lantsev, E. A. Spark plasma sintering of fine-grained WC hard alloys with ultra-low cobalt content / Lantsev E.A., N. V. Malekhonova, A. V. Nokhrin, V. N. Chuvil'deev [et al.] //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 857. – P. 157535.

[А19]. Егоров, С. В. Пластическая деформация ультрадисперсной оксидной керамики при микроволновом нагреве / С. В. Егоров, А. Г. Еремеев, И. В. Плотников, А. А. Сорокин [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – №. 5-6. – С. 13-16.

[A20]. Пуарье, Ж.П. Высокотемпературная пластичность кристаллических тел / Ж. П. Пуарье. – Пер. с франц. М. : Металлургия. – 1982. – 272 с.

[A21]. Фрост, Г. Дж. Карты механизмов деформации / Г. Дж. Фрост, М. Ф. Эшби. - Челябинск : Металлургия. – 1989. – 328 с.

[A22]. Cannon, R. M. Plastic deformation of fine-grained alumina (Al₂O₃): I, interface-controlled diffusional creep / R. M. Cannon, W. H. Rhodes, A.H. Heuer // Journal of the American Ceramic Society. $-1980. - V. 63. - N_{\odot}. 1-2. - P. 46-53.$

[A23]. Курлов, А. С. Окисление порошков WC с разной дисперсностью при нагревании / А. С. Курлов, А. И. Гусев // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – №. 2. – С. 173-178.