



УДК 669, 538.9

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ СПЕКАНИЕ НАНОПОРОШКОВ WC И WC-Co С РАЗЛИЧНЫМИ ИНГИБИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Ю.В. Благовещенский¹, М.С. Болдин², Н.В. Исаева¹, Д.Н. Котков²,
Н.В. Мелёхин², Ю.И. Мельник¹, А.В. Москвичева², Н.В. Сахаров²,
В.Н. Чувильдеев², С.В. Шотин²

¹) Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр., 49, Москва, 119991, Россия, e-mail: yuriblag@imet.ac.ru

²) Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23/3, Нижний Новгород, 603950, Россия, e-mail: metals@nifti.unn.ru

Аннотация. В работе исследовано спекание чистого наноразмерного порошка карбида вольфрама WC и твердых сплавов на его основе при помощи установки «Spark Plasma Sintering». Чистый WC спекался при температуре 1400-1950°C при скорости нагрева 25-2400°C/мин при этом твердость полученного материала достигала HV 3180. Кроме того, изучен твердый сплав WC-8 wt%Co с ингибиторными добавками VC и TaC, полученные в тех же режимах. Приведены результаты исследований размера зерна, твердости и плотности полученных материалов.

Ключевые слова: метод электроимпульсного плазменного спекания, высокоскоростная консолидация, твёрдые сплавы.

Карбид вольфрама находит многочисленные применения благодаря удачному сочетанию физических и механических свойств (высокая температура плавления, высокая твёрдость, низкий коэффициент трения и химическая устойчивость к коррозии и окислению) [1]. Повышение механических свойств материалов на основе карбида вольфрама, главным образом твёрдости и трещиностойкости, в настоящее время связывается, прежде всего, с уменьшением размеров зерна [2, 3, 8]. Для этого в качестве исходного материала используются ультрамелкие, в том числе нанодисперсные порошки карбида вольфрама и применяются новые методы консолидации, обеспечивающие высокую скорость спекания [2-5]. В ряде случаев это позволяет получить достаточно высокие свойства [2, 5]. Основным препятствием для получения хороших прочностных параметров при использовании наноразмерного порошка, как правило, является возникновение аномального роста зерен вследствие выявления несовершенств физической (разброс в размерах) или химической природы (различия в локальной активности углерода) [2, 3].

Наибольшее распространение карбид вольфрама приобрел как основа для получения твердых сплавов. Введение металлической фазы, главным образом кобальта, приводит к повышению трещиностойкости и позволяет спекать сплав WC-Co как методом жидкофазного спекания при температурах несколько выше образования эвтектики, так и новыми методами [1, 6, 7]. Использование нанопорошков карбида вольфрама и кобальта и в этом случае не является панацеей, так как также может приводить к аномальному



росту зерен [6, 7]. Для того чтобы затормозить рост зерен в системе WC-Co применяются добавки частиц карбидов VC, Cr₃C₂, NbC, TaC, а также нитридов и карбонитридов, которые действуют в качестве ингибиторов роста и обеспечивают замедление диффузии [1, 8, 9].

Из-за проблем, возникающих при использовании традиционных методов спекания твердых сплавов для нанопорошков в последнее время все больший интерес вызывают новые методы компактирования. Такие методы включают СВЧ спекание [10], электроразрядное компактирование [11], плазменное спекание под давлением [12], спекание индукционным нагревом [13] и электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС), в англоязычном мире - Spark Plasma Sintering [2-9]. Поскольку указанные процессы обеспечивают высокую скорость нагрева и снижение температуры спекания, то в полученных с их помощью материалах размер зерна, как правило, оказывается заметно меньшим, чем при обычном спекании.

Целью настоящей работы являлось получение высоких механических свойств в материалах, спеченных из нанопорошков чистого WC, полученного методом плазмохимического синтеза, а также WC-Co с ингибирующими добавками VC и TaC с применением метода ЭИПС.

В качестве исходных материалов были использованы нанопорошки WC и ингибиторы TaC и VC с размером частиц соответственно: 60 нм, 10 нм и 80 нм. Нанопорошки карбида вольфрама были получены в двухстадийном процессе, в котором на первой стадии из оксида вольфрама и углеводорода в струе восстановительного газа, генерируемой дуговым плазмотроном, синтезировались нанопорошки системы W-C. На второй стадии из этих порошков в результате низкотемпературного печного синтеза был получен однофазный монокарбид вольфрама со средним размером частиц 30-80 нм. Составы WC-Co, содержащие 8 вес.% кобальта, были получены восстановлением солей кобальта, осажденных на частицы карбида вольфрама из раствора. В этом же процессе в состав композиции вводились нанопорошки карбидов-ингибиторов – ванадия и тантала. Весовое содержание VC и TaC в смеси составляло 0,7% и 1% соответственно.

Электроимпульсное плазменное спекание осуществлялось на установке «Dr.Sinter Model-625 Spark Plasma Sintering System» производства «SPS SYNTEX INC. Ltd.», (Япония). Наноразмерный порошок чистого карбида вольфрама спекался в интервале температур от 1400 до 1950 °C без выдержки, скорость нагрева варьировалась от 25 до 2400°C/мин. Спекание при скорости подъема температуры до 500°C/мин включительно осуществлялось в программном режиме. Большие скорости обеспечивались ручной регулировкой величины тока, пропускаемого через образец. После достижения заданной температуры нагрев выключался, и остывание образца и пресс-формы происходило естественным путем. Все опыты проводились при давлении прессования 60МПа. Усадка образцов отслеживалась при помощи дилатометра, входящего в комплект установки. Температура измерялась пирометром, сфокусированным на внешней стороне пресс-формы. Спекание проводилось в вакууме 4 Па в графитовых пресс-формах с внутренним диаметром 10 мм, внешним диаметром 30 мм и высотой 30 мм.

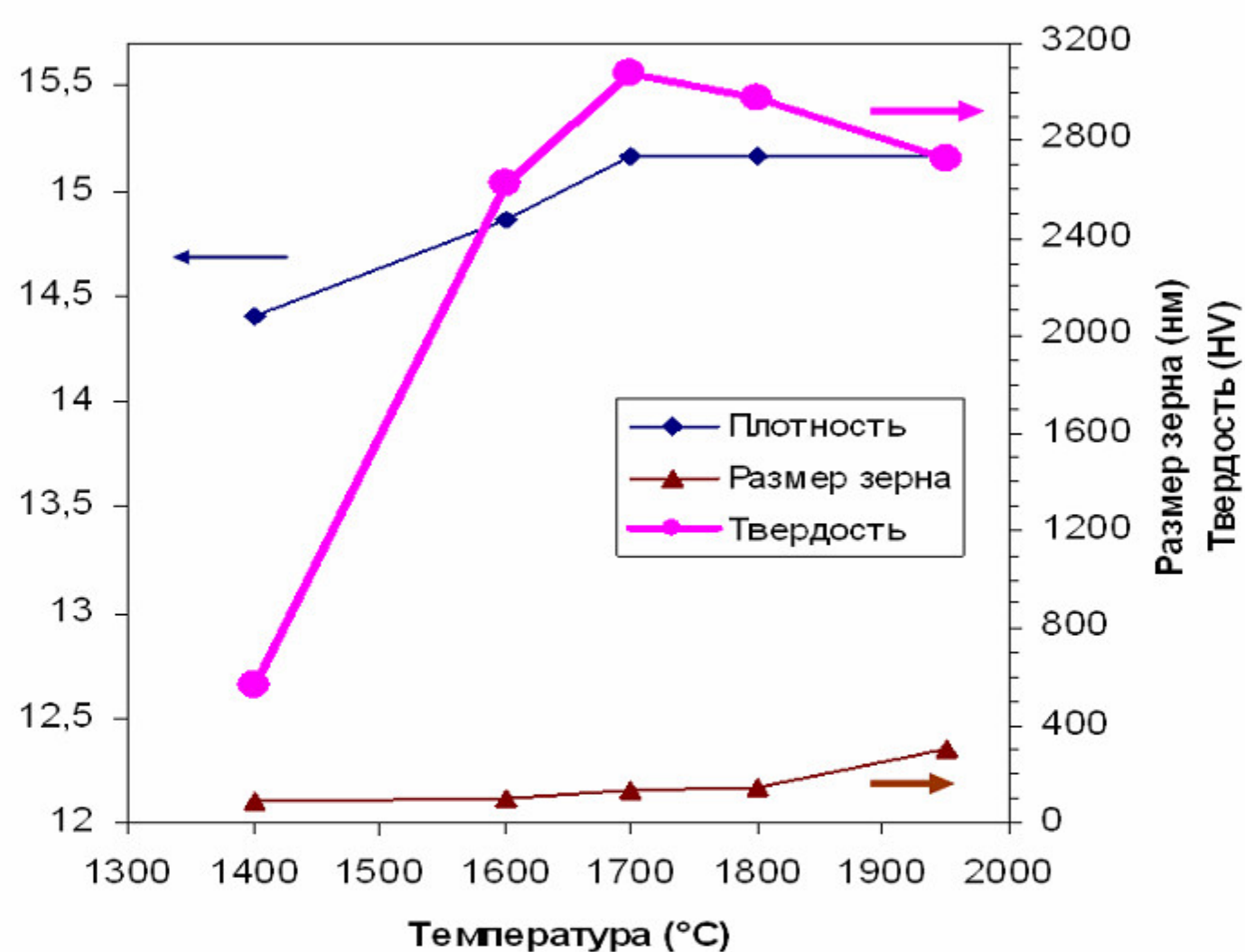
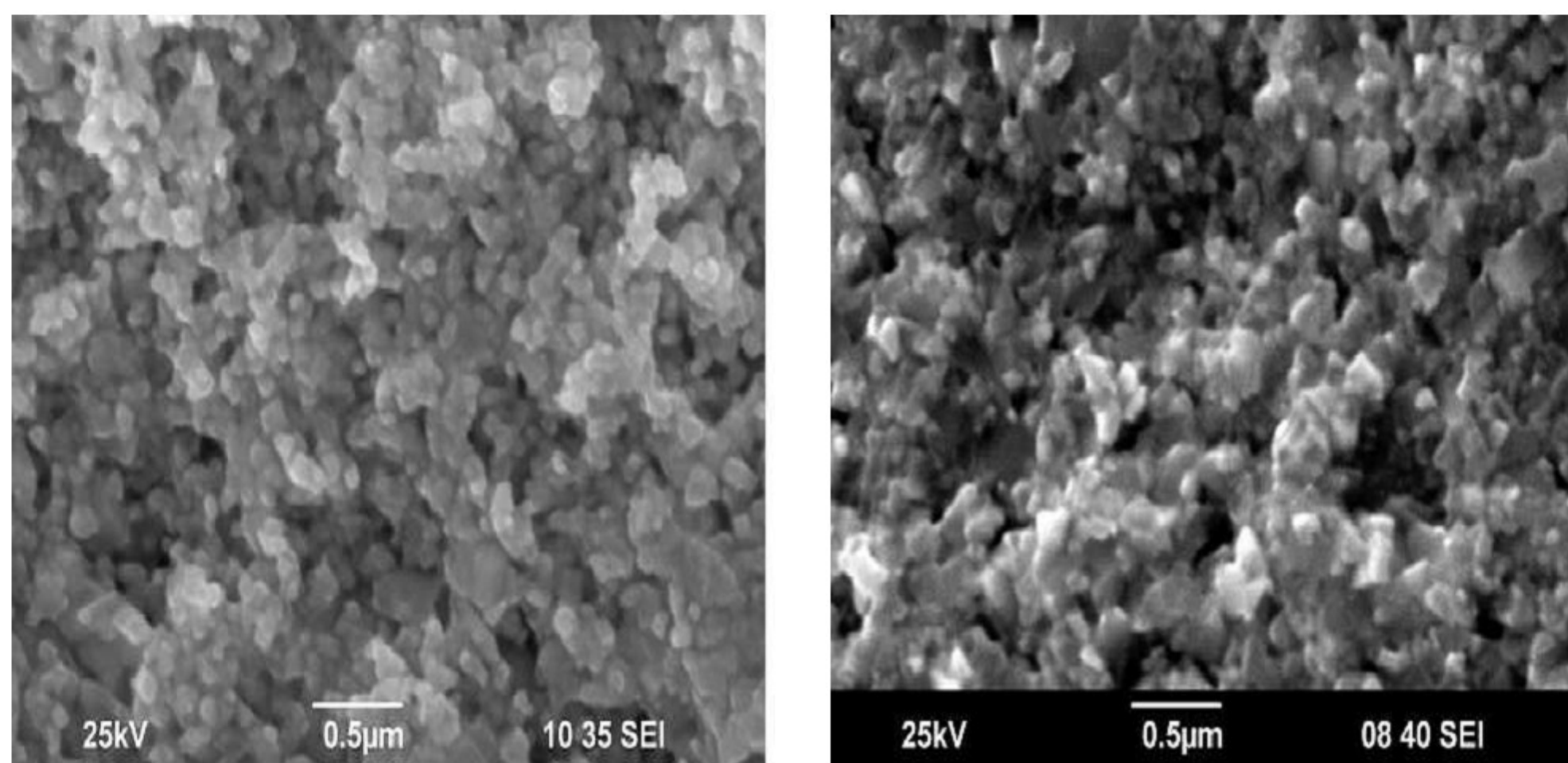


Рис. 1. Зависимость плотности, твердости и размера зерна WC от температуры спекания при скорости нагрева 2400 °С/мин.

Фазовый состав порошков и спеченных образцов исследовался при помощи рентгеновского дифрактометра «ДРОН-3». Анализ химического состава выполнялся на атомно-эмиссионном спектрометре Ultima 2 ICP. Твердость по Виккерсу измерялась на микротвердомере Duramin-5 “Struers” при нагрузке 2 кг. Коэффициент трещиностойкости рассчитывался по методу Палмквиста. Исследование плотности образцов проводилось методом гидростатического взвешивания. Размер зерен в WC и WC-Co и другие параметры структуры определялись при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6490. Полученные значения параметров микроструктуры вычислялись как среднее по пяти микрофотографиям, сделанным в разных местах поперечного сечения образца.

Перейдем к описанию полученных результатов. При температуре 1800°С близкая к теоретической плотность монокарбида вольфрама достигалась на всех образцах, нагреваемых со скоростью до 500°С/мин включительно. При более высоких скоростях нагрева результирующая плотность снижалась, проходя через максимум при температуре 1700°С. Как видно из рисунка 1, при увеличении температуры процесса выше 1700°С изменения плотности не наблюдается. Несмотря на не высокую плотность спеченных образцов (около 97%), их твердость весьма существенно превышает стандартные значения. При 1700°С величина твердости достигает HV 3180. Для образцов, спеченных при более высоких температурах, наблюдаются меньшие значения твердости. Средний размер зерна для образцов, спеченных при температурах от 1400 до 1800°С, составлял от 90 до 150 нм, соответственно. Для чистого WC при нагреве до 1700°С не обнаружено явной зависимости размера зерна от скорости нагрева. Во всех исследуемых материалах рост зерен активизировался при температурах выше 1800°С при приближении к максимальной плотности. При этом в отличие от результатов, приведенных в работе [2], в нашем случае аномальный рост зерен не наблюдался. В полученном WC наблюдался интенсивный нормальный рост, в ходе которого сохранялось мономодальное распределение зерен по размерам, хотя колокол этого распределения довольно широк. В работе

[2] аномальный рост зерен при SPS спекании WC объяснялся наличием фазы W_2C , либо значительным количеством свободного углерода. По нашему мнению, примененный в настоящей работе способ получения порошка карбида вольфрама обеспечивает высокий уровень монофазности карбида вольфрама [14], что способствует выполнению условий нормального роста.



а

б

Рис. 2. Микроструктура WC, спеченного методом SPS при температуре $1700^{\circ}C$ – скорость подъема температуры $2400^{\circ}C/мин$. Излом.

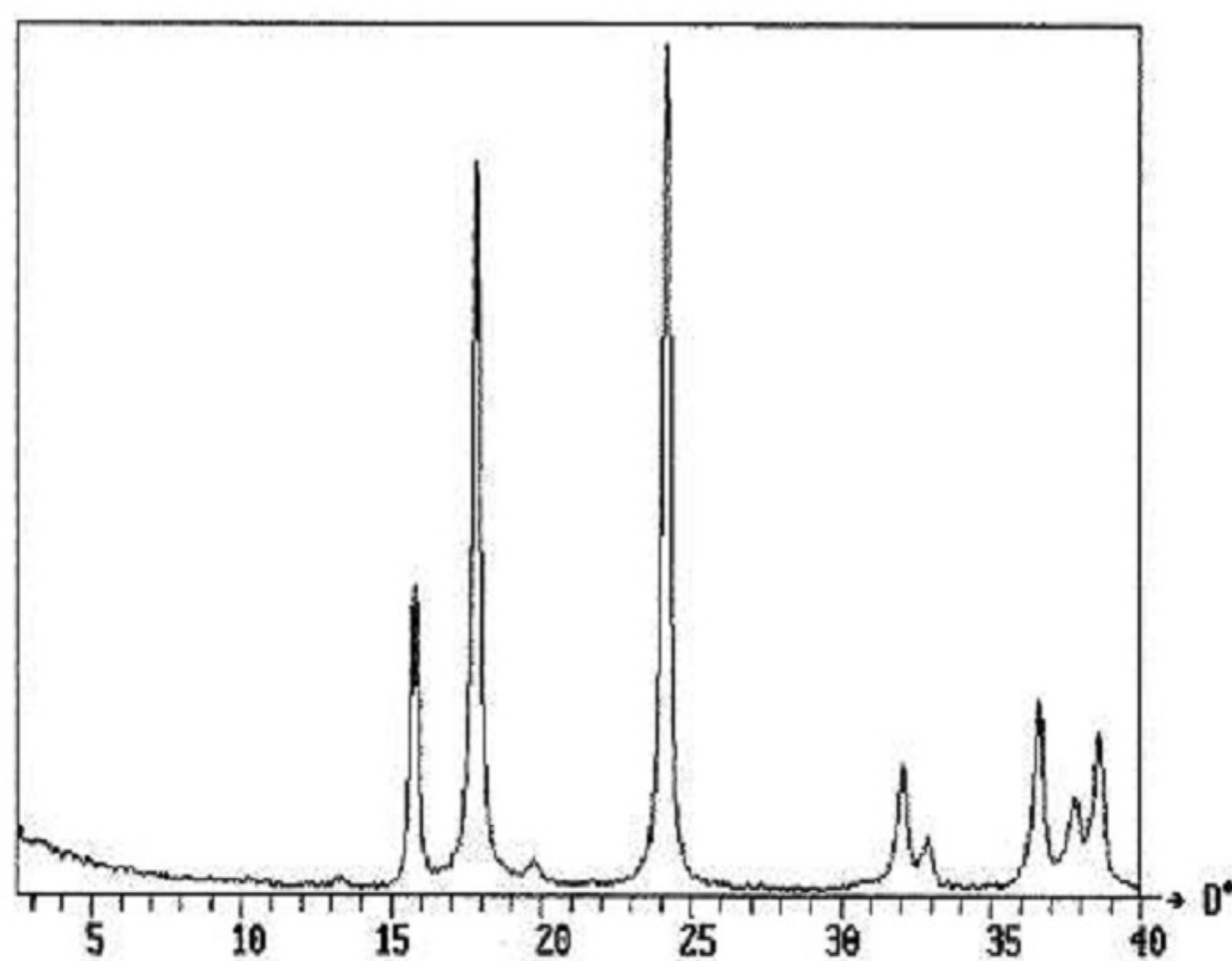


Рис. 3. Дифрактограмма спеченного образца карбида вольфрама ($1700^{\circ}C$, скорость подъема температуры $2400^{\circ}C/мин$).

Об этом, в частности, свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа, приведенные на рис. 3: количество фазы W_2C , присутствие которой по данным работ [2, 3] приводит к снижению твердости и трещиностойкости, в спеченных образцах весьма незначительно.

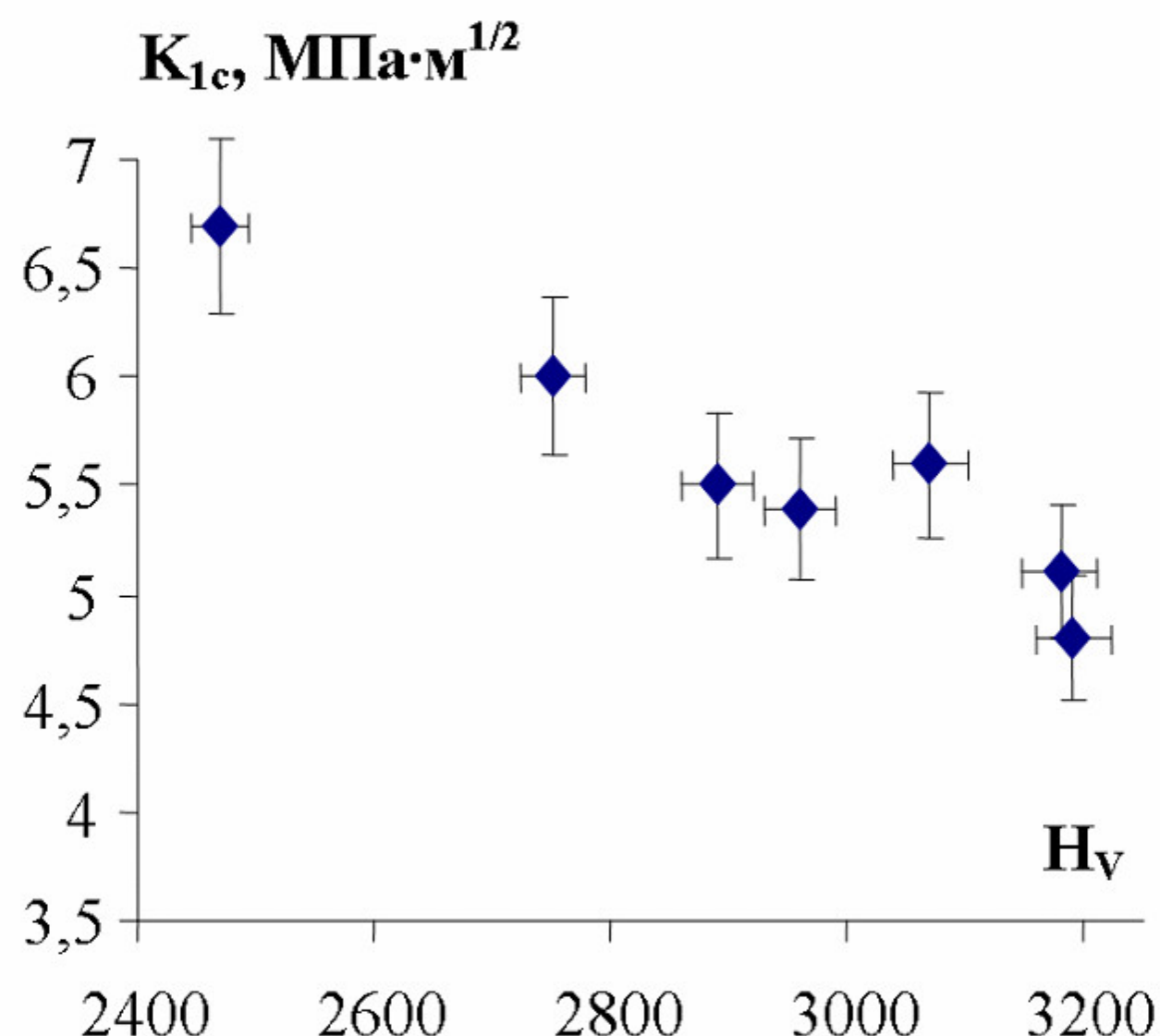


Рис. 4. Соотношение микротвёрдости и коэффициента трещиностойкости WC.

Материалы, полученные в настоящей работе методом ЭИПС при высоких скоростях нагрева, обладают исключительно высокой твердостью, демонстрируя при этом лучшее сочетание свойств «твёрдость/трещиностойкость», чем представленные в работах [2, 3]. При «небольших» скоростях (значения скорости нагрева меньше 100°С/мин) наблюдается повышенная трещиностойкость образцов при меньших значениях твердости (точка HV 2470, K₁=6.7 МПа·м^{1/2}, 25°С/мин), и повышенная твердость при снижении трещиностойкости (HV 3180, K₁=5.2 МПа·м^{1/2}, 2400°С/мин), как это показано на рис. 4.

Эксперименты с системой WC-Co проводились в области твердофазного спекания при температурах от 1050 до 1100°С, время спекания составляло от 5 до 30 минут. Скорость нагрева в экспериментах варьировалась от 10 до 200°С/мин, охлаждение до 700°С проводилось со скоростью 50°С/мин, и далее с установкой. Управление температурой и давлением осуществлялось в автоматическом режиме.

Как можно видеть из табл. 1, максимальная плотность в сплавах системы WC-Co, была достигнута при наименьшей скорости нагрева. Зависимость плотности от температуры спекания носит немонотонный характер: максимум плотности достигался при максимальной температуре твердофазного спекания (1100°С); в случае более низкой (1000°С) или более высокой температуры 1150-1400°С наблюдалось заметное снижение плотности. Время выдержки при максимальной температуре не оказывало существенного влияния на плотность. Значения твердости коррелируют с величиной плотности полученных образцов.

Представляет интерес эволюция зёрненной структуры при ЭИП спекании сплавов системы WC-Co с добавками ингибиторов. В сплаве системы WC-Co-VC частицы VC в силу их относительно большого (сопоставимого с первоначальными размерами частиц WC) размера могут быть описаны как зерна третьей фазы. По мере повышения температуры происходило растворение этой фазы в кобальте. Этот процесс влиял на кинетику растворения WC в Co и способствовал повышению стабильности зеренной



структуры WC. В тех областях, где стабилизирующая роль частиц VC не проявилась в силу их недостаточного количества, наблюдался интенсивный рост фазы WC.

Этот рост осуществлялся путем массопереноса WC через слой твердого раствора WC в кобальте. Таким образом, в системе WC-Co-VC сформировалась бимодальная структура: с крупными $d_I \approx 2 \div 3$ мкм и мелкими $d_{II} \approx 0.2 \div 0.3$ мкм зернами, объемная доля которых зависела от максимальной температуры и режимов спекания.

В сплаве системы WC-Co-TaC частицы TaC имели размер 10 нм. Они более равномерно, чем частицы VC распределены в матрице WC-Co. Это привело к повышению стабильности структуры WC. Число крупных зерен в сплаве WC-Co-TaC заметно меньше, чем в случае WC-Co-VC. Структура и в этом случае получилась бимодальной, но различие в размерах больших и малых зерен не столь велико ($d_I \approx 1 \div 2$ мкм и $d_{II} \approx 0.3 \div 0.4$ мкм) и структура более однородна.

Таблица 1

Зависимость плотности и твердости спеченных материалов на основе WC-Co от скорости нагрева, температуры спекания и времени выдержки

Материал	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Время, мин.	Плотность, г/см ³	Твёрдость, НV
WC-8Co-VC	1100	200	5	13.67	1260
WC-8Co-VC	1100	100	5	14.18	1730
WC-8Co-VC	1100	25	5	14.14	1890
WC-8Co-VC	1100	50	30	14.01	1810
WC-8Co-VC	1100	10	5	14.16	1940
WC-8Co-TaC	1100	100	5	14.27	1650
WC-8Co-TaC	1100	50	5	14.54	1690
WC-8Co-TaC	1100	25	5	14.71	1880
WC-8Co-TaC	1100	10	5	14.70	1890
WC-8Co-TaC	1100	50	30	14.57	1690
WC-8Co-TaC	1050	50	5	14.36	1750

Метод электроимпульсного плазменного спекания позволяет твёрдофазно спекать карбид вольфрама, в том числе и наноразмерный, и получать материалы с уникальным сочетанием свойств «твёрдость/трещиностойкость». Применение метода ЭИПС к сплавам системы WC-Co с введением нанокарбидов TaC и VC также позволяет получать в них высокие механических свойства.

Исследование выполнено в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы (Госконтракт № 14.740.12.0865 по обобщенной теме «Исследование новых конструкционных и функциональных материалов и технологий их обработки»)



Литература

1. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спечённых твёрдых сплавов и изделий из них / В.С. Панов. – М.: МИСиС, 2004. – 468 с.
2. Zhao J., Unuvar C., Munir Z.A. // *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* – 2009. – 27. – P.130-139.
3. Kawahara M., Tokita M. // *Corrosion Engineering.* – 2001. – 50. – P.63-71.
4. Sommer M., Schubert W.D., Zobetz E., Warbichler P. // *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* – 2002. – 20. – P.41-50.
5. Cha S.I., Hong S.H. // *Mater. Sci. A.* – 2003. – 356. – P.381-389.
6. Fang Z., Maheshwari P., Wang X., Sohn H.Y., Griffo A., Riley R. // *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* – 2005. – 23. – P.249-257.
7. Cha S.I., Hong S.H., Kim B.K. // *Mater. Sci. A.* – 2003. – 351. – P.31-38.
8. Sivaprahasam D., Chandrasecar S.B., Sundaresan R. // *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* – 2007. – 25. – P.144-152.
9. Sun L., Jia C., LinCao R., Lin C. // *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* – 2008. – 26. – P.357-361.
10. Bykov Yu.V., Rybakov K.I., Semenov V.E. // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* – 2001. – 34. – R55-R75.
11. Wu X.Y., Zhang W., Wang W., Yang F., Min J.Y. et al. // *J. Mater. Res.* – 2004. – 19. – P.2240-2244.
12. Sampath A., Stiglich J.J., Sudarshan J.S., Singh R., Choi K.S. // *Powder Metal.* – 2002. – 45. – P.25-27.
13. Kim H.C., Oh D.Y., Shon I.J. // *Int. J. Ref. Mater. Hard. Mater.* – 2004. – 22. – P.197-203.
14. Курлов А.С., Гусев А.И. // *Неорганические материалы.* – 2006. – 42;2. – С.156-163



HIGH-SPEED CONSOLIDATION OF WC AND WC-Co NANOPOWDERS WITH AN INHIBITOR ADDITIONS BY SPARK PLASMA SINTERING METHOD

Ju.V. Blagoveshchensky¹, M.S. Boldin², N.V. Isaeva¹, D.N. Kotkov²,
N.V. Melekhin², Ju.I. Mel'nik¹, A.V. Moskvicheva², N.V. Sakharov²,
V.N. Chuvil'deev², S.V. Shotin²

¹)Institute of Metallurgy and Material Science,

Leninsky pr., 49, Moscow, 119991, Russia, e-mail: yuriblag@imet.ac.ru

²)Physico-Technical Research Institute of University of Nizhny Novgorod,

Gagarina pr., 23/3, Nizhny Novgorod, 603950, Russia, e-mail: metals@nifti.unn.ru

Abstract. Nanosized powders consolidation of pure tungsten carbide WC and hard alloys prepared on its basis have been investigated by spark plasma sintering method. Sintering conditions for pure tungsten carbide are studied in the temperature interval 1400-1950°C at the heat rate 25-2400°C/min. Samples of nanosized structure and record resolution HV 3180. Dependence of density, solidity and grain structure of alloys WC-8 wt%Co with inhibitory additives VC and TaC on sintering temperature are determined both for the rate of temperature raise and the delay of solid-phase sintering.

Keywords: Spark Plasma Sintering, high-speed consolidation, hard alloys.