

9. Sommer M., Schubert W.D., Zobetz E., Warbichler P. // Ibid. 2002. Vol. 20. P. 41–50.
10. Cha S. I., Hong S. H. // Mater. Sci. Eng. A. 2003. Vol. 356. P. 381–389.
11. Mannesson K., Borgh I., Borgenstam A., Agren J. // Inter. J. Refract. Metals and Hard Mater. 2011. Vol. 29. P. 488–494.
12. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 763–777.
13. Yanagiasawa O., Kuramoto H., Matsugi K., Komatsu M. // Mater. Sci. Eng. A. 2003. Vol. 350. P. 184–189.
14. Чувильдеев В. Н., Москвичева А. В., Лопатин Ю. Г. и др. // Докл. АН. 2011. Т. 436, № 5. С. 623–626.
15. Чувильдеев В. Н., Нохрин А. В., Баранов Г. В. и др. // Рос. нанотехнологии. 2013. Т. 8, № 1–2. С. 94–104.
16. Орлова А. И., Корытцева А. К., Канунов А. Е. и др. // Неорг. матер. 2012. Т. 48, № 2. С. 71–83.
17. Цветков Ю. В., Панфилов С. А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука, 1980.
18. Rahaman M. N. Ceramic processing and sintering. 2-nd ed. N.-Y.: Marcel Dekker. Inc., 2003.
19. Srivatsan T. S., Woods R., Petraroli M., Sudarshan T. S. // Powder Technol. 2002. Vol. 122. P. 54–60.
20. Kim H. C., Yoon J. K., Doh J. M. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2006. Vol. 435–436. P. 717–724.
21. Kim H. C., Shon I. J., Yoon J. K., Lee S. K., Munir Z. A. // Inter. J. Refract. Metals and Hard Mater. 2006. Vol. 24. P. 202–207.
22. Kim H. C., Shon I. J., Garay J. E., Munir Z. A. // Ibid. 2004. Vol. 22. P. 257–263.

УДК 621.762.091.3-977 : 669.27.018.25

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК5 ИЗ СВС-ПОРОШКА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

© 2013 г. **А. А. Зайцев, В. И. Вершинников, В. С. Панов, Е. А. Левашов, И. П. Боровинская, И. Ю. Коняшин, С. И. Рупасов, Е. И. Пацера, В. Н. Шуменко, Е. И. Замулаева**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
 Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва
 Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН),
 Московская обл., г. Черноголовка
 «Element Six GmbH», Burghaun, Germany

А. А. Зайцев – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН
 (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 236-32-91. E-mail: aazaitsev@bk.ru.

В. И. Вершинников – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИСМАН
 (142432, Моск. обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). Тел.: (496) 52 4-63-83. E-mail: vervi@ism.ac.ru.

В. С. Панов – докт. техн. наук, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС.
 Тел.: (495) 638-46-42. E-mail: zeinalova@rambler.ru.

Е. А. Левашов – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.
 Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

И. П. Боровинская – докт. хим. наук, проф., зав. лабораторией № 14 (СВС) ИСМАН. Тел.: (496) 524-62-05. E-mail: inna@ism.ac.ru.

И. Ю. Коняшин – канд. техн. наук, директор по исследованиям и разработкам подразделения E6 Hard Materials
 компании «Element Six GmbH» (Städeweg 12-24, 36151, Burghaun, Germany). E-mail: igor.konyashin@e6.com.

С. И. Рупасов – ст. науч. сотр., зам. зав. кафедрой ПМиФП. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: vosapur@mail.ru.

Е. И. Пацера – канд. техн. наук, инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: patsera_yevgeniy@mail.ru.

В. Н. Шуменко – канд. техн. наук, доцент кафедры ПМиФП. Тел.: (495) 638-46-42. E-mail: shvnmisis@mail.ru.

Е. И. Замулаева – канд. техн. наук, науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 955-00-26. E-mail: zamulaeva@gmail.com.

Изучены особенности спекания твердого сплава WC–Co марки ВК5 при использовании в качестве исходного сырья порошка карбида вольфрама, полученного по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Установлено, что физико-химические процессы, протекающие при спекании твердых сплавов, аналогичны процессам спекания стандартных сплавов из традиционных порошков карбида вольфрама. Полученный в настоящей работе твердый сплав обладает высокими значениями твердости, прочности и трещиностойкости, характерными для квазинанокристаллических материалов.

Ключевые слова: карбид вольфрама, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), твердый сплав, спекание, структура, свойства.

The features of VK5 grade WC-Co hard metal sintering have been studied in using tungsten carbide powder as feed stock, which are produced by self-propagating high-temperature synthesis. The physicochemical processes during sintering of hard metals are found to be similar to sintering processes of standard alloys from traditional tungsten carbide powders. Produced in the present work, hard metal has high hardness, strength, and crack growth resistance being characteristic for quasi-nanocrystalline materials.

Key words: tungsten carbide, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), hard metal, sintering, structure, properties.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые сплавы, благодаря уникальному сочетанию износостойкости, твердости и прочности, занимают особое место в ряду композиционных материалов. При этом на долю сплавов системы WC-Co приходится 65–70 % объема их производства [1]. Основную фазовую составляющую твердых сплавов – монокарбид вольфрама (WC) – промышленно получают или карбидизацией W-порошка или восстановлением оксида вольфрама. К недостаткам этих технологий относятся необходимость высоких температур (например, карбидизация $W_{мет}$ обычно осуществляется при $T > 1450$ °C), а также трудность синтеза мелкозернистых ($d < 1$ мкм) порошков. Поскольку в процессе спекания/горячего прессования всегда происходит рост зерна карбидной фазы, получить твердые сплавы со средним размером зерна < 1 мкм можно только из порошков WC высокой дисперсности, причем чем мельче и однороднее исходный порошок, тем тоньше структура и, соответственно, выше механические свойства спеченного сплава.

Существуют несколько альтернативных способов получения субмикронных и наноразмерных порошков карбида вольфрама, таких как механосинтез, термическое разложение комплексных соединений, реакции обмена в твердом состоянии и др. [2–7], но они либо дороги, либо малопродуктивны, и поэтому их промышленное применение ограничено.

В настоящее время для получения тугоплавких соединений высокого качества широко используется перспективный, экологически чистый метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), открытый в 1967 г. акад. А. Г. Мержановым с сотр. ИСМАН И. П. Боровинской и В. М. Шкиро [8]. К его достоинствам относятся простота аппаратного исполнения, малые внешние энергозатраты и возможность, варьируя параметры горения, получать продукты различной дисперсности с регулируемым химическим и фазовым составом.

В основе синтеза порошка WC лежит экзотермическая реакция взаимодействия оксида вольфрама, углерода (сажи) и металлического магния:



где R – регулирующая добавка, варьирование количества которой меняет адиабатическую температуру процесса (1), что позволяет управлять размером зерна получающегося в реакции карбида вольфрама [9–14].

Целью настоящей работы являлось исследование процессов спекания твердого сплава марки VK5 при использовании СВС-порошка карбида вольфрама высокой дисперсности, анализ структуры и свойств сплава при различных технологических параметрах спекания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

СВС-порошок WC получали по реакции магний-термического восстановления (1). Количество регулирующей добавки подбирали таким образом, чтобы обеспечить высокую дисперсность порошка. Отмывку продуктов синтеза проводили последовательно в растворах HCl + H₂SO₄, K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ и KOH. Содержание свободного и связанного углерода определяли с использованием анализатора IR-112 («LECO Corporation», USA), а общего кислорода – на анализаторе АК-7716П (ОАО «Черметавтоматика», Россия). Удельную поверхность порошка оценивали методом БЭТ на установке Сорби-М (ЗАО «МЕТА», Россия). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) выполняли на автоматизированном дифрактометре Дрон-3 с использованием монохроматического CuK_{α} -излучения.

В работе применяли порошок кобальта (чистотой 99,97 мас.%) со средним размером частиц 1,25 мкм производства компании «Nanjing Hanrui Cobalt Co, Ltd.» (Китай). Смешивание WC с Co осуществляли в шаровой вращающейся мельнице с твердосплавной футеровкой при соотношении

масс шары : материал = 6 : 1 в течение времени до 120 ч. В полученные смеси вводили пластификатор (раствор парафина марки П-2 (ГОСТ 23683-89) в гексане (ТУ 2631-003-05807999-98)). Пластифицированную шихту гранулировали продавливанием через сито с размером ячейки 1 мм. Исследования прессуемости и формуемости выполняли на цилиндрических образцах диаметром 8 мм с использованием гидравлического пресса. Отгонку связующего осуществляли в лабораторной трубчатой печи при $T = 450$ °С в токе водорода. Кинетику спекания изучали на брикетах диаметром 8 мм, а прочностные свойства – на штабиках размером $5,64 \times 5,69 \times 20,00$ мм.

Цикл исследований по спеканию брикетов проводили в вакуумной печи ВСл-16-22-У (производства «ВакЭто», Россия) по следующему режиму: нагрев до 800 °С со скоростью $\nu = 20$ град/мин, выдержка при этой температуре в течение $\tau = 30$ мин, дальнейший нагрев с $\nu = 15$ град/мин до температуры спекания и выдержка при ней $\tau = 1, 5, 15, 30$ и 60 мин.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018-74 с использованием аналитических весов фирмы AND. Твердость спеченных сплавов измеряли в соответствии ИСО 3878-83 по методу Виккерса при нагрузке 294 Н с помощью цифрового твердомера модели HVS-50 (производства компании «L.H. Testing Instruments Co. Ltd.», Китай). Трещиностойкость оценивали на этом же приборе по ISO 28079:2009, прочность на изгиб – на установке Instron 4507 по ISO 3327:2009 на образцах прямоугольного сечения типа В.

Микроструктуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N фирмы «Hitachi High-Technologies Corporation», оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Морфология использованного в настоящей работе карбида вольфрама, полученного по технологии СВС, представлена на рис. 1. Размер монокристаллов WC лежит в диапазоне $d = 200 \div 700$ нм, однако в шихте встречаются и крупные частицы с $d \approx 2$ мкм. Монокристаллы WC изометричны,

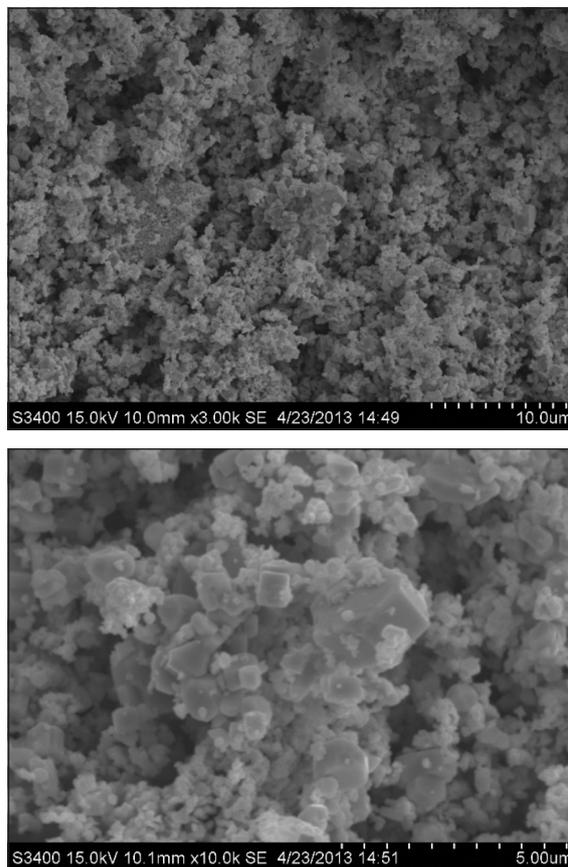


Рис. 1. Морфология синтезированных СВС-порошков WC

имеют огранку, характерную для кристаллов с гексагональной сингонией, и слабо спечены между собой, образуя агломераты с высокой удельной поверхностью. Удельная поверхность порошка составила $1,14$ м²/г.

Результаты химического анализа (в мас.%) СВС-порошка WC приведены ниже:

$C_{\text{общ}}$	6,13
$C_{\text{своб}}$	0,08
O	0,08

Как видно, общее содержание углерода в порошке равно 6,13 мас.%, в том числе свободно – около 0,08 мас.%. Для стехиометрического WC концентрация связанного углерода составляет 6,13 мас.%. Поэтому в синтезированном порошке карбида вольфрама должно присутствовать незначительное количество фазы W_2C , что подтверждается результатами РФА, представленными в табл. 1 и на рис. 2. Содержание кислорода в образце менее 0,1 мас.%, что характерно для порошков высокой химической чистоты.

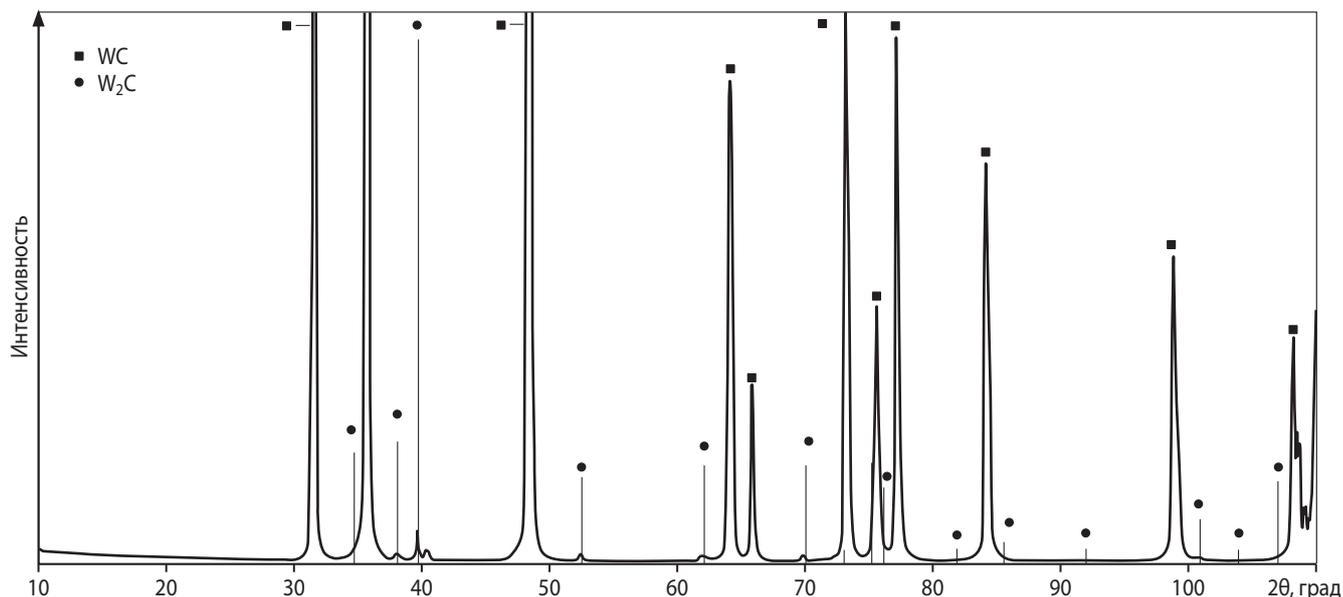


Рис. 2. Рентгеновский спектр СВС-порошка WC

Таблица 1. Результаты полуколичественного РФА образцов СВС-порошка WC

Фаза	Структурный тип	Содержание		Период, Å
		об.%	мас.%	
WC (type Bh)	hP3/2	99,3±0,0	99,2±0,0	$a = 2,9052 \pm 0,0015$ $c = 2,8364 \pm 0,0015$
W ₂ C (type L3)	hP4/6	0,7±0,0	0,8±0,0	$a = 2,996$ $c = 4,729$

Для твердых сплавов доминирующим механизмом является жидкофазное спекание, когда жидкая фаза присутствует в течение всего периода изотермической выдержки. Ее наличие в спекаемой системе приводит к возникновению дополнительных явлений по сравнению с твердофазным спеканием, например: смачивание твердых карбидных зерен расплавом эвтектики, частичное растворение твердого компонента в расплаве и последующая кристаллизация из пересыщенного раствора, рост зерна твердой фазы и др. Также следует учитывать явление «роста-осаждения» (перекристаллизация через жидкую фазу), связанное с растворимостью карбида вольфрама в жидкой фазе. Причем в первую очередь, вследствие повышенной поверхностной энергии, растворяются наиболее мелкие зерна порошка, образуя пересыщенный раствор, и на крупных зернах WC происходит осаждение. Процесс роста продолжается до тех пор, пока структура сплава не станет относительно однородной.

Появление жидкой фазы приводит также к уплотнению спрессованного брикета. Степень уплотнения существенно зависит от количества жидкой фазы и величины зерна исходного порошка. Крупные зерна препятствуют сближению частиц из-за «жидкого течения» и снижают уплотнение.

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости плотности сплава ВК5 от длительности изотермической выдержки при различной температуре спекания. Исходные брикеты были спрессованы при давлении 2 т/см².

Усадка начинается еще до появления жидкой фазы (при 1150 °С) и заканчивается при $T = 1400$ °С, $\tau = 60$ мин и $T = 1450$ °С, $\tau = 5$ и 30 мин. В значительной мере она происходит даже при температуре ниже температуры появления жидкой фазы (1340–1380 °С). Для опыта, проведен-

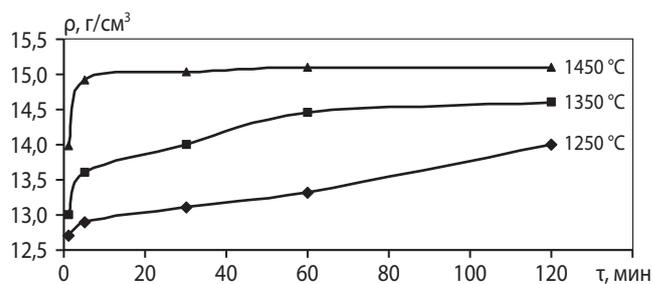


Рис. 3. Плотность сплава ВК5 в зависимости от температуры спекания (цифры у кривых) и продолжительности изотермической выдержки

ного при $T = 1250$ °С, т. е. при температуре, когда в спекаемом теле заведомо нет жидкой фазы, образец претерпевает некоторую усадку, которая затем нарастает медленно и после выдержки 60 мин составляет 8–10 %. При достижении $T = 1350\div 1400$ °С, достаточной для образования жидкой фазы, наступает период быстрой усадки, приводящий к практически полному уплотнению за 3–5 мин.

При спекании в отсутствие жидкой фазы конечная плотность значительно ниже теоретической даже при выдержке в течение 60 мин. Из хода кривых относительной и линейной усадки (рис. 4) при спекании следует, что она начинается при T ниже температуры образования жидкой фазы (эвтектики), плавно увеличивается с ростом выдержки и быстро заканчивается при появлении жидкой фазы за счет перегруппировки частиц при «жидком течении» в сторону более плотной упаковки.

Близкая к теоретической плотность достигается за короткое время (3–5 мин) только при достаточном количестве жидкой фазы, зависящем от температуры спекания. До момента появления жидкой фазы происходит твердофазная диффузия углерода и вольфрама в кобальт с образованием твердого раствора на основе Со, что приводит к некоторому изменению размеров спекаемого образца, поскольку растворимость WC в твердом состоянии увеличивается с ростом температуры. Формирование (на ранней стадии спекания) твердого раствора на основе Со с повышенной концентрацией карбида вольфрама может привести к изменению состава эвтектического расплава и увеличению температуры появления жидкой фазы.

Из данных рис. 3 видно, что при $T = 1350$ °С полного уплотнения не происходит даже при спекании в течение длительного времени, и это хорошо согласуется с рис. 4, б, из которого следует, что степень уплотнения на первой стадии спекания, характеризующейся процессом перегруппировки частиц твердой фазы при «жидком течении», существенно зависит от температуры. Полученные результаты указывают на то, что, как и для стандартных сплавов WC–Со, при небольшом количестве жидкой фазы полного уплотнения под действием жидкого течения не происходит, а действуют уже другие ме-

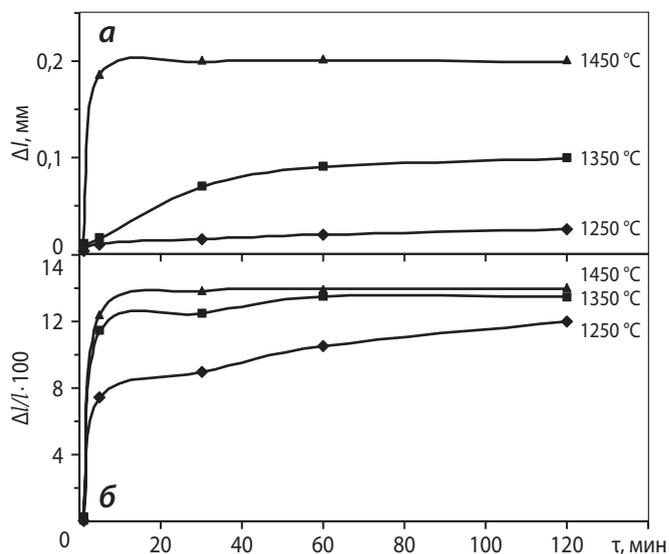


Рис. 4. Линейная (а) и относительная линейная (б) усадка сплава BK5 в зависимости от температуры спекания (цифры у кривых) и продолжительности изотермической выдержки

ханизмы – перекристаллизация через жидкую фазу и коалесценция.

В следующей за уплотнением стадии спекания происходит окончательное формирование структуры сплава. По данным [15] на этом этапе образуются контакты между зернами. Движущей силой является стремление к уменьшению поверхностной энергии границ карбидных зерен путем формирования дополнительных межкристаллитных границ и межфазовых поверхностей с общей минимальной свободной энергией.

Как показано на рис. 5, доля контактной поверхности между зернами карбида вольфрама сплава BK5 возрастает с увеличением температуры спекания.

Число контактов между зернами WC в течение относительно короткого времени после начала спекания резко возрастает. Анализируя микроструктуру сплава BK5, можно отметить наличие двух фаз – WC и γ -твердого раствора на основе Со.

В табл. 2 представлены показатели твердости (HV_{30}) и трещиностойкости (K_{IC}) некоторых образцов BK5, спекенных в различных температурно-временных условиях. Отметим, что измерить эти параметры при температуре спекания ниже 1350 °С не удалось из-за высокой пористости сплава (индентор всегда попадает в пору, что ведет к получению некорректных данных).

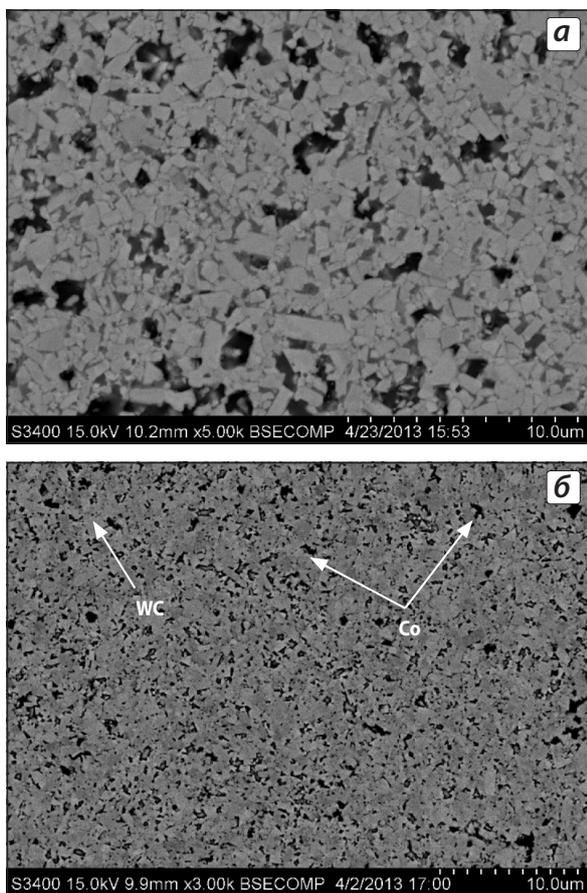


Рис. 5. Микроструктура сплава ВК5, спеченного в течение 30 мин при $T = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

Результаты испытаний (см. табл. 2) показали, что твердость существенно повышается с увеличением температуры спекания от $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, что объясняется снижением пористости в сплаве. После достижения теоретической плотности величина HV_{30} не изменяется. Трещиностойкость сплава, измеренная по методу Палмквиста, находится на уровне

Таблица 2. Твердость и трещиностойкость сплава ВК5

τ , мин	T , $^{\circ}\text{C}$	HV_{30} , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}
5	1350	10,3	8,2
	1400	19,8	8,6
	1450	20,2	8,4
30	1350	12,5	8,6
	1400	20,1	8,7
	1450	20,6	8,8
60	1350	12,7	8,3
	1400	20,5	8,4
	1450	21,3	8,7

$8,2\text{--}8,7\text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$. Предел прочности на изгиб лучшего из образцов, полученного при спекании при $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин, составляет $\sigma_{\text{изг}} = 2130 \pm 130\text{ МПа}$.

Высокие значения твердости и прочности сплава объясняются его особо мелкозернистой структурой, которая была обнаружена после травления образцов в течение 15 мин в травителе Мураками. Из рис. 6 видно, что подавляющая часть зерен WC имеют крупность $200\text{--}800\text{ нм}$, хотя также встречаются отдельные зерна размером $\sim 1\text{ мкм}$.

На рис. 7 приведена зависимость трещиностойкости от твердости для квазинанокристаллических твердых сплавов ВК6, ВК10 и ВК15, по данным работы [16]. Видно, что соотношение HV_{30} и K_{Ic} полученного нами твердого сплава ВК5 достаточно хорошо вписывается в общую закономерность, присущую таким материалам.

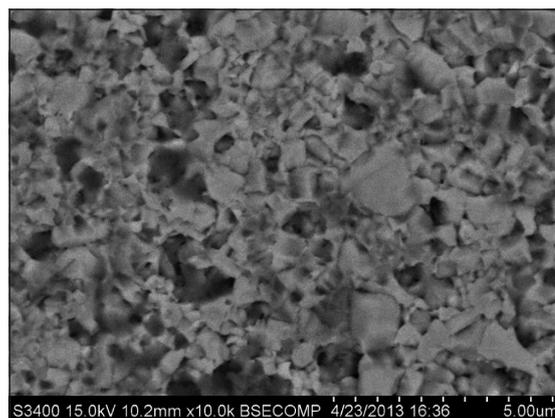


Рис. 6. Зеренная структура травленного сплава ВК5. Спекание при $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин}$

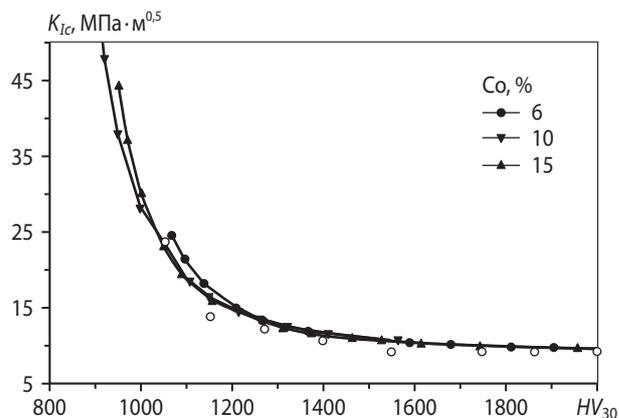


Рис. 7. Зависимость трещиностойкости от твердости для квазинанокристаллических твердых сплавов, содержащих Co, по данным работы [16]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучены структура и свойства твердого сплава ВК5 из высокодисперсного СВС-порошка карбида вольфрама. Показано, что физико-химические процессы спекания аналогичны стандартным сплавам WC-Co. Сплав наследует особо мелкозернистую структуру СВС-порошка WC, что обуславливает его высокие твердость (до 21 ГПа), трещиностойкость ($8,2-8,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$), прочность на изгиб (2130 МПа), характерные для квазинанокристаллических твердых сплавов. Разработанный сплав может быть рекомендован для производства инструмента, в частности для резания металла, и изготовления износостойких деталей.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 14.513.11.0038 от 20.03.2013 г. ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

ЛИТЕРАТУРА

1. Фальковский В. А. Технология и методы контроля производства твердых сплавов. Ч. 1. Современная технология производства твердых сплавов: Учеб. пос. М.: МИТХТ, 2011.
2. El-Eskandarany M. S., Mahday A. A., Ahmed H. A., Amer A. H. // J. Alloys and Compounds. 2000. Vol. 312, № 1–2. P. 315.
3. Leclercq L., Imura K., Yoshida S. et al. // Studies Surface Sci. and Catal. 1979. Vol. 3. P. 627.
4. Wanner S., Hilaire L., Wehrer P. et al. // Appl. Catalysis A. 2000. Vol. 203, № 1. P. 55.
5. Li Z. Q., Zhang H. F., Zhang X. B. et al. // Nanostructur. Mater. 1998. Vol. 10, № 2. P. 179.
6. Lina H., Tao B., Xiong J. et al. // Ceramics International. 2013. Vol. 39, № 3. P. 2877.
7. Pat. 5352269 (US). Spray conversion process for the production of nanophase composite powders / L. E Mcchandlish., B. H. Kear, S. J. Bhatia. 1994.
8. Мержанов А. Г., Шкиро В. М., Боровинская И. П. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений: А. с. 255221 (СССР), 1967; Заяв. № 117735 // Бюлл. изобретений. 1971. № 10; Пат. 2088668 (Франция), 1972; Пат. 3726643 (США), 1973; Пат. 1321084 (Великобритания), 1975; Пат. 1098839 (Япония), 1982.
9. Borovinskaya I. P., Ignat'eva T. I., Vershinnikov V. I. et al. // Inorgan. Mater. 2004. Vol. 40, № 10. P. 1043.
10. Nersisyan H. H., Won H. I., Won C. W. // Mater. Lett. 2005. Vol. 59, № 29–30. P. 3950.
11. Won H. I., Nersisyan H. H., Won C. W. // J. Mater. Res. 2008. Vol. 23, № 9. P. 2393.
12. Kirakosyan K. G., Manukyuan K. V., Kharatyan S. L. et al. // Mater. Chem. Phys. 2008. Vol. 110, № 2. P. 454.
13. Won H. I., Nersisyan H. H., Won C. W. // J. Nanoparticle Res. 2010. Vol. 12, № 2. P. 493.
14. Nersisyan H. H., Won H. I., Won C. W. et al. // Mater. Chem. Phys. 2005. Vol. 94, № 1. P. 153.
15. Панов В. С., Чувиллин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2009.
16. Konyashin I., Ries B., Lachmann F. // Int. J. Refract. Metals & Hard Mater. 2010. Vol. 28, № 4. P. 489.