

4. Для получения гомогенной наноразмерной композиции «карбид вольфрама – кобальт» с введенными в нее добавками карбидов-ингибиторов была использована методика осаждения соли кобальта из раствора на поверхность твердых частиц при их интенсивном перемешивании и последующем восстановлении соли водородом. Показана возможность получения композиций с кобальтом в широком диапазоне его концентраций.

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства образования  
и науки Российской Федерации  
(государственный контракт № 14.513.11.0037)  
и гранта РФФИ № 13-03-00339 а.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Conner C. L. // Proc. 7 Inter. Tungsten Symp. (Goslar, Germany, Sept. 24–27. 1996). P. 171–179.
2. McCandlish L. E., Kear B. H., Kim B. K. // Nanostruct. Mater. 1992. № 1. P. 119.
3. Pat. 5352269 (USA). Spray conversion process for the production of nanophase composite powders / S. J. Bhatia, B. H. Kear, L. E. McCandlish. 1994.
4. Pat. WO 2000029325 A1 (pat. DE19852459A1 (Germany)). Способ изготовления карбида вольфрама посредством карбидизации в газовой фазе / J. Bredthauer, G. Gille, B. Gries. 2000.
5. Guo S. // Proc. 16-th Inter. Plansee Seminar. Tirol, Austria. HM17. 2005. Vol. 2.
6. Цветков Ю. В., Панфилов С. А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука, 1980.
7. Пат. 2349424 (РФ). Способ получения порошков на основе карбида вольфрама / Ю. В. Благовещенский, А. В. Самохин, Ю. В. Цветков, Н. В. Алексеев. 2007.
8. Красовский П. В., Благовещенский Ю. В., Григорович К. В. // Неорг. материалы. 2008. Т. 44, № 9. С. 1074–1079.
9. Креймер Г. С., Эфрос Л. Д., Воронкова Е. А. // ЖТФ. 1952. Т. 22, № 5. С. 858–862.

УДК 669. 539.4. 54.057

# ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

## Часть 1. Эксперимент

© 2013 г. **В. Н. Чувильдеев, Ю. В. Благовещенский, М. С. Болдин, А. В. Москвичева, Н. В. Сахаров, А. В. Нохрин, Н. В. Исаева, С. В. Шотин, Ю. Г. Лопатин, А. В. Писклов, Д. Н. Котков**

Научно-исследовательский физико-технический институт (НИФТИ)  
Нижегородского государственного университета (ННГУ) им. Н.И. Лобачевского  
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова (ИМЕТ) РАН, г. Москва

**В. Н. Чувильдеев** – докт. физ.-мат. наук, проф., зам. директора по науке НИФТИ ННГУ (603950, г. Нижний Новгород, пр-т Гагарина, 23, кор. 3). Тел.: (831) 462-31-85. E-mail: chuvildeev@nifti.unn.ru.

**Ю. В. Благовещенский** – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. ИМЕТ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 49). Тел.: (499) 135-77-53. E-mail: yuriblag@imet.ac.ru.

**М. С. Болдин** – мл. науч. сотр. НИФТИ ННГУ. E-mail: boldin@nifti.unn.ru.

**А. В. Москвичева** – вед. инженер НИФТИ ННГУ. E-mail: avmosk@nifti.unn.ru.

**Н. В. Сахаров** – мл. науч. сотр. НИФТИ ННГУ. E-mail: nvсахаров@nifti.unn.ru.

**А. В. Нохрин** – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., зав. лабораторией диагностики материалов НИФТИ ННГУ. E-mail: nokhrin@nifti.unn.ru.

**Н. В. Исаева** – инженер-исследователь ИМЕТ РАН. Тел.: (499) 135-77-53. E-mail: felix-2001@mail.ru.

**С. В. Шотин** – мл. науч. сотр. НИФТИ ННГУ. E-mail: shotin@nifti.unn.ru.

**Ю. Г. Лопатин** – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. НИФТИ ННГУ, E-mail: lopatin@nifti.unn.ru.

**А. В. Писклов** – инженер НИФТИ ННГУ. E-mail: metals@nifti.unn.ru.

**Д. Н. Котков** – вед. инженер НИФТИ ННГУ. E-mail: metals@nifti.unn.ru.

Проведены исследования высокоскоростной консолидации нанопорошков чистого карбида вольфрама методом электроимпульсного плазменного спекания («Spark Plasma Sintering»). Изучено влияние исходного размера наночастиц WC и режимов их получения на плотность, параметры структуры и механические свойства карбида вольфрама. Получены образцы высокоплотного наноструктурного карбида вольфрама с высокими значениями твердости (до 31 ГПа) и трещиностойкости (5,2 МПа · м<sup>1/2</sup>).

**Ключевые слова:** карбид вольфрама, нанопорошки, электроимпульсное плазменное спекание, плотность, твердость, трещиностойкость, диффузия.

High-speed consolidation of pure tungsten carbide powders by electropulse plasma sintering («Spark Plasma Sintering») has been carried out. The effect of initial WC nanoparticle size and their production conditions on density, structural parameters, and mechanical properties of tungsten carbide has been studied. Samples of high-density nano-structural tungsten carbide with high hardness (up to 31 GPa) and crack growth resistance ( $5,2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ) are obtained.

**Key words:** tungsten carbide, nanopowders, electropulse plasma sintering, density, hardness, crack growth resistance, diffusion.

## ВВЕДЕНИЕ

Чистый карбид вольфрама представляет интерес для разнообразных применений (режущий инструмент, фильтры, элементы боеприпасов и др.) благодаря удачному сочетанию физических и механических свойств (высокая температура плавления, большая твердость, низкий коэффициент трения и химическая устойчивость к коррозии и окислению) [1, 2]. Однако высокая хрупкость карбида вольфрама, получаемого по традиционной технологии спекания порошков, не позволяет использовать его в чистом виде. Добавление при его спекании кобальта или другой связки позволяет снизить хрупкость WC, но в то же время связующая фаза оказывается «слабым звеном» с точки зрения коррозии и прочностных свойств материала. Поэтому актуальной остается задача получения комплекса высоких механических свойств у чистого WC [3–5].

Повышение механических свойств карбида вольфрама прежде всего связывают с получением ультрамелкого зерна в спеченном сплаве [6–8]. Для этого в качестве исходного материала используются нано- и ультрамелкие порошки WC [6, 7, 9, 10]. Однако при обычном спекании нанопорошков WC наблюдается интенсивный рост зерен и формирование разнотелостной структуры. Спеченные из них образцы имеют относительно высокую пористость и низкие механические показатели, сопоставимые со свойствами материала, спеченного из порошков с микронным размером частиц [1, 10, 11].

Для преодоления проблем, возникающих при спекании нанопорошков, в последнее время применяются новые методы консолидации, которые должны позволить решить задачу сохранения в спеченном материале сверхмалого размера зерна и одновременно достичь высокой плотности.

Перспективным способом получения материалов с высокоплотной нано- и ультрамелкозернистой структурой является технология электроим-

пульсного плазменного спекания (ЭИПС) (в иностранной литературе – «Spark Plasma Sintering») [12, 13]. Основная его идея состоит в высокоскоростном нагреве порошковых материалов в вакууме или инертной среде путем пропускания через оснастку и образец постоянного импульсного тока большой мощности с одновременным приложением давления. Большие скорости нагрева приобретают особую важность при спекании наноматериалов, способствуя ограничению роста нанозерен и формированию однородной и высокоплотной наноструктуры при пониженных температурах консолидации. Металлические и керамические материалы, полученные методом ЭИПС, характеризуются повышенными плотностью и механическими свойствами, что открывает новые возможности создания конструкционных материалов различного функционального назначения [12–16].

Цель настоящей работы – исследование влияния структуры нанопорошковых композиций WC на плотность, структуру и механические свойства образцов чистого карбида вольфрама, консолидированного методом ЭИПС.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

В качестве исходных материалов были использованы нанопорошки WC, полученные методами плазмохимического синтеза из оксида вольфрама и углеводорода в струе восстановительного газа и последующего низкотемпературного печного синтеза [17]. Изменение среднего начального размера частиц ( $R_0$ ) карбида вольфрама и его содержания в синтезируемой шихте ( $C_{WC}$ ) осуществлялось варьированием температуры плазмы, а также температуры и времени печного синтеза.

Характеристики исследуемых образцов приведены в табл. 1. Следует отметить, что в исходных порошках наблюдается устойчивая корреляция между начальным размером частиц и объемной долей WC в шихте: чем она выше, тем больше  $R_0$ .

**Таблица 1.** Влияние начального размера частиц и объемной доли монокарбида вольфрама на характерные температуры ЭИПС и параметры структуры спеченных образцов ( $V_H = 25^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $P = 75\text{ МПа}$ )

№ серии	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$R_0, \text{нм}$	$C_{WC}, \text{об.}\%$	Характерные температуры ЭИПС		Средний размер зерна*	
				$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$d_M, \text{мкм}$	$d_{ан}, \text{мкм}$
1	8,34	46	83,5	1145	1420	0,1	3
2	6,87	55	91,7	1370–1405	1495	0,1	8
3	6,01	63	93,6	1460	1520	–	–
4	3,36	113	99,7	1330	1380–1390	2,5–10	17
5	5,27	72	100	1365–1375	1490	0,1–0,15	**
6	5,03	80	100	1425	1505	0,1–0,3	**
7 («H.C. Starck»)	3,40	112	100	1430	1515	0,2–0,3	**

\*\* После спекания при  $T = 1550^\circ\text{C}$ .

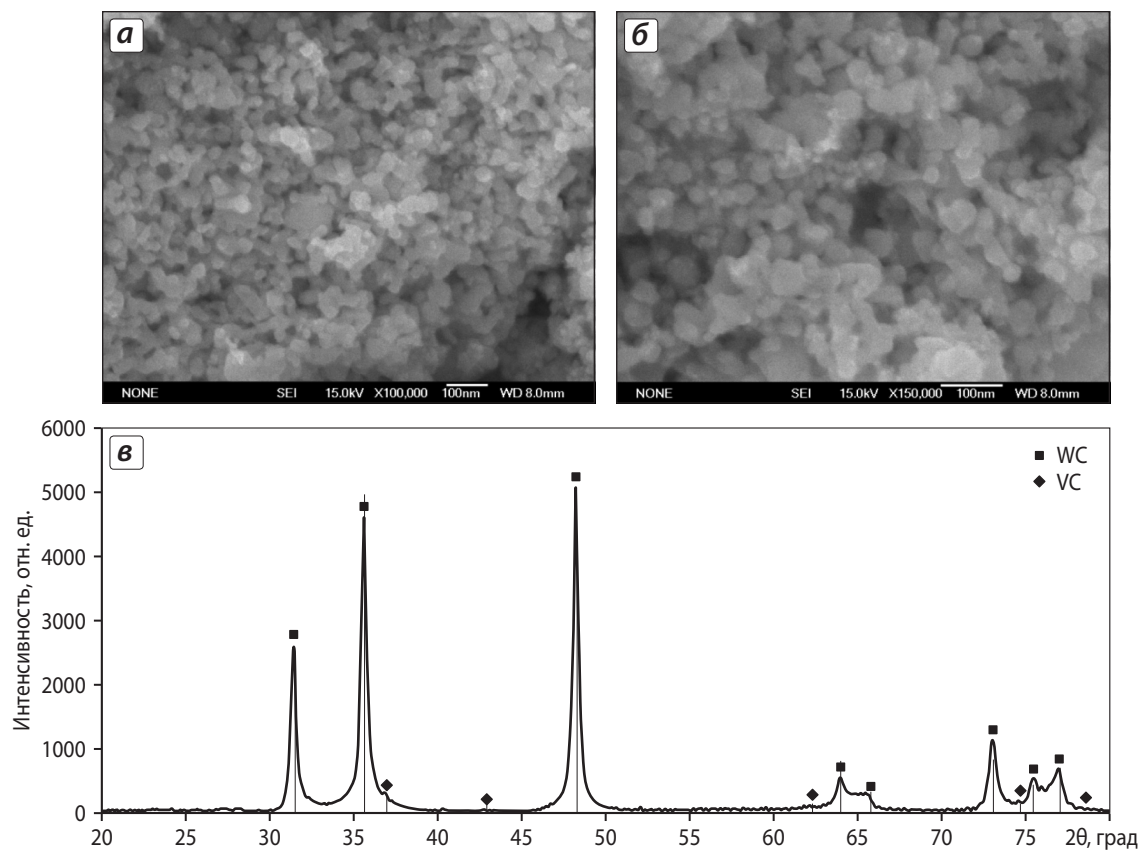
\*\*\* Аномальный рост зерен отсутствует.

Микрофотографии нанопорошка монокарбида WC (серия 5) и его рентгенограмма представлены на рис. 1.

Для сравнения в работе исследовался промышленно выпускаемый порошок монокарбида вольфрама фирмы «H.C. Starck» (Германия) со средним начальным размером частиц 110–115 нм.

Процесс ЭИПС нанопорошков осуществлялся на установке «Dr.Sinter» модели SPS-625 в интерва-

ле  $T = 1400\div 1950^\circ\text{C}$  без выдержки. Скорость нагрева варьировалась в пределах  $V_H = 25\div 2400^\circ\text{C}/\text{мин}$ . После достижения заданной температуры нагрев выключался, и остывание образца вместе с пресс-формой происходило естественным путем. Опыты выполнялись при давлении одноосного сжатия  $P = 60$  и  $75\text{ МПа}$ . Усадка образцов отслеживалась при помощи дилатометра, входящего в комплект установки. Температура измерялась пирометром,

**Рис. 1.** Микрофотографии разных участков (РЭМ) нанопорошка карбида вольфрама серии 5 (а, б) и его дифрактограмма (в)

сфокусированным на внешней стороне пресс-формы. Спекание проводилось в вакууме 4 Па в графитовых пресс-формах с внутренним диаметром 12 мм.

Объемная доля WC определялась методом рентгеноструктурного анализа с использованием автоматизированного дифрактометра XRD-7000 («Shimadzu»). Идентификация фаз и расчет их содержания осуществлялись с помощью программного обеспечения DIFFRACplus Evaluation package Release 2009 и кристаллографической базы данных PDF-2 Release-2009. Статистически достоверная точность оценки содержания монокарбида вольфрама составила 0,1 об. %.

Анализ химического состава выполнялся на атомно-эмиссионном спектрометре Ultima 2 ICP. Твердость по Виккерсу ( $HV$ ) измерялась на твердомере Duramin-5 («Struers») при нагрузке 2 кг. Коэффициент трещиностойкости ( $K_{IC}$ ) оценивался методом Палмквиста. Исследование плотности образцов проводилось методом гидростатического взвешивания на весах Sartorius CPA 225D. Удельная поверхность частиц, на основании которой рассчитывался их средний начальный размер ( $R_0$ ), определялась с помощью анализатора TriStar3000 («Micrometrics Instrument Corporation», США). Размер зерен находился методом секущих при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490.

## ОПИСАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Влияние начального размера частиц на температуру спекания карбида вольфрама

В качестве примера на рис. 2 представлена зависимость скорости усадки ( $D$ ) от температуры нагрева нанопорошков серии 4 ( $C_{WC} = 99,7$  об. %,  $R_0 = 113$  нм) при  $V_n = 25$  °C/мин и  $P = 75$  МПа. Как видно, кривая  $D(T)$  имеет ярко выраженный двухстадийный характер. При  $T < T_1$  наблюдается увеличение скорости усадки. По мере роста температуры нагрева ( $T_1 < T < T_2$ ) величина  $D$  резко уменьшается и при  $T \sim T_2$  усадка спекаемого порошка прекращается<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Первый максимум ( $T_{H_2}$ ) на кривой  $D(T)$  связан с дегазацией – «выходом» из предварительно скомпактированных порошков остаточных газов, наличие которых является следствием особенностей технологии плазмохимического синтеза [17]. Интенсивность и положение этого максимума зависят от режима нагрева и величины приложенного давления.

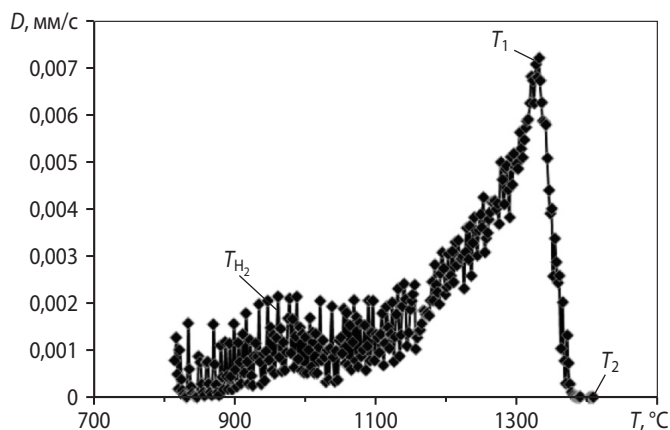


Рис. 2. Зависимость скорости усадки от температуры нагрева нанопорошков WC (серия 4) при ЭИПС  $C_{WC} = 99,7$  об. %,  $R_0 = 113$  нм,  $V_n = 25$  °C/мин,  $P = 75$  МПа

Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что значения характерных температур процесса ЭИПС ( $T_1$  и  $T_2$ ) зависят от начального размера частиц: для композиций с пониженным содержанием монокарбида вольфрама ( $C_{WC} = 83,5 \div 93,6$  об. %) увеличение значения  $R_0$  от 46 до 63 нм приводит к повышению  $T_1$  от 1145 °C до 1460 °C и  $T_2$  от 1420 °C до 1520 °C. Для порошков с  $R_0 = 113$  нм и  $C_{WC} = 99,7$  об. % значения  $T_1 = 1330$  °C и  $T_2 = 1380 \div 1390$  °C (см. табл. 1).

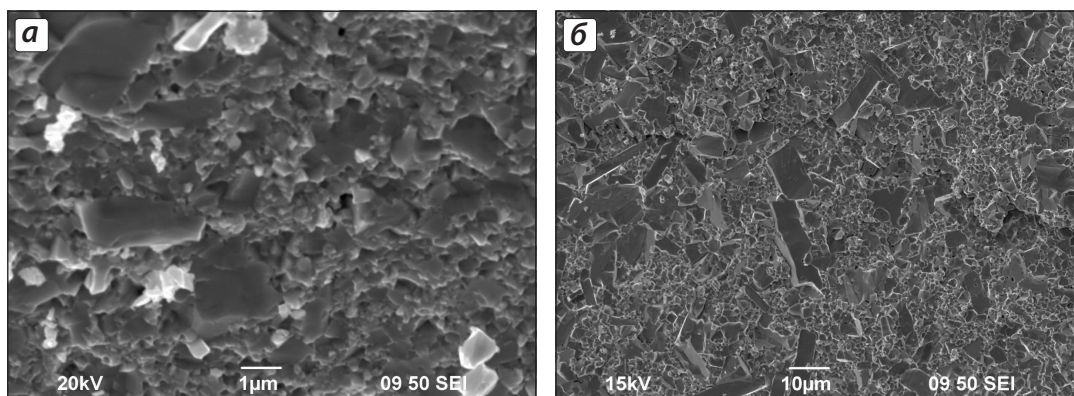
Таким образом, можно утверждать, что в случае ЭИПС нанопорошков с пониженным содержанием монокарбида вольфрама наблюдается немонотонный (с максимумом) характер зависимостей  $T_1(R_0)$  и  $T_2(R_0)$  (см. табл. 1).

При спекании нанопорошков, полностью состоящих из WC (серии 5–7) увеличение исходного размера частиц от 72 до 112 нм приводит к монотонному повышению  $T_1$  (от 1365–1375 °C до 1430 °C) и к незначительному росту  $T_2$  (от 1490 °C до 1515 °C).

### Влияние состава порошков на параметры формируемой структуры

Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о том, что в структуре материала, спеченного из нанопорошков с пониженным содержанием монокарбида вольфрама ( $C_{WC} = 83,5 \div 99,7$  об. %), наблюдается аномальный рост зерен. В качестве примера на рис. 3 представлены микрофотографии структуры образцов серии 1 ( $C_{WC} = 83,6$  об. %) и 3 ( $C_{WC} = 93,5$  об. %). Из его данных видно, что после нагрева до





**Рис. 3.** Микроструктуры образцов, спеченных из нанопорошков с пониженным содержанием WC (РЭМ)

$T = 1550\text{ °C}$  (а) и  $1460\text{ °C}$  (б);  $V_H = 25\text{ °C/мин}$ ;  $P = 75\text{ МПа}$ ;

а – серия 1 ( $C_{WC} = 83,5\text{ об.}\%$ ;  $d_M = 0,1\text{ мкм}$  и  $d_{ан} \approx 3\text{ мкм}$ ); б – серия 3 ( $C_{WC} = 93,6\text{ об.}\%$ ;  $d_M = 0,1\text{ мкм}$  и  $d_{ан} \approx 20\text{ мкм}$ )

$T = 1460\div 1550\text{ °C}$  в карбиде вольфрама формируется неоднородная разнотернистая структура, в которой средний размер аномальных зерен ( $d_{ан} = 3\div 20\text{ мкм}$ ) более чем на порядок превышает величину зерен матрицы ( $d_M \sim 0,1\text{ мкм}$ ). Интересно отметить, что в условиях аномального роста поры располагаются преимущественно по границам аномально крупных зерен карбида вольфрама. При повышении температуры спекания до  $1700\text{ °C}$  формируется равномерная крупнозернистая структура. Поры при этом располагаются как по границам, так и в объеме зерен спеченного материала.

Анализ представленных в табл. 1 данных показывает, что при увеличении содержания WC от 83,5 до 99,7 об.% наблюдается рост среднего размера аномально крупных зерен от 3 до 17 мкм.

Исследования структуры образцов, спеченных из нанопорошков, полностью состоящих из WC (серии 5–7), показали, что в этих материалах происходит нормальный рост зерен и имеет место мономодальное их распределение по размерам, хотя «колокол» его довольно широк. Средний размер зерна для образцов, спеченных при  $T = 1400$  и  $1800\text{ °C}$ , составляет 90 и 350 нм соответственно. Во всех исследуемых материалах при  $T > 1800\text{ °C}$  наблюдался интенсивный рост зерен, приводящий к формированию крупнозернистой структуры.

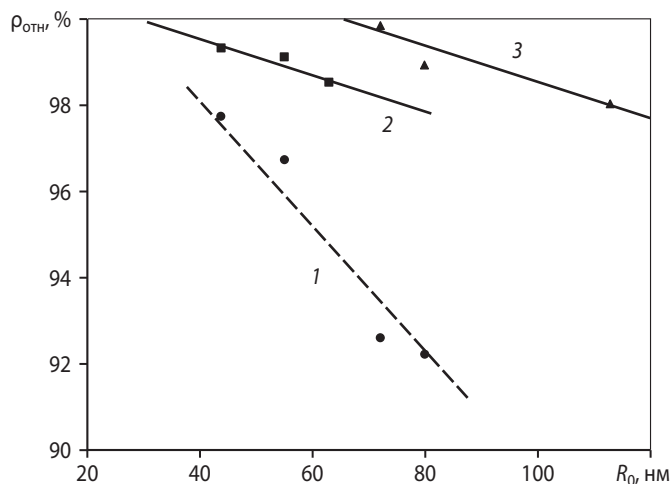
### Влияние начального размера частиц на плотность спеченных образцов

Уменьшение начального размера частиц приводит к повышению плотности ( $\rho$ ) спеченных ма-

териалов. В качестве примера на рис. 4 представлены зависимости  $\rho_{отн}(R_0)$  образцов, спеченных при  $T = 1500\text{ °C}$  и  $1550\text{ °C}$  ( $V_H = 25\text{ °C/мин}$ ).

Следует обратить внимание, что плотность образцов, спеченных при  $T = 1550\text{ °C}$  из порошков, полностью состоящих из монокарбида вольфрама ( $C_{WC} = 100\text{ }\%$ ), но с большим значением  $R_0$ , оказывается выше, чем у образцов, полученных из порошков с пониженным содержанием WC и меньшим  $R_0$  (см. линии 3 и 2 на рис. 4).

При  $T = 1500\text{ °C}$  существенного различия в плотностях образцов с различным содержанием WC не наблюдается.



**Рис. 4.** Зависимость относительной плотности от начального размера частиц образца WC, полученного методом плазмохимического синтеза

Консолидация осуществлялась методом ЭИПС при  $T = 1500\text{ °C}$  (1) и  $1550\text{ °C}$  (2, 3);  $V_H = 25\text{ °C/мин}$   
2 – спекание нанопорошков, содержащих 93 об.% WC,  
3 – 99,7÷100 об.% WC

### Влияние температуры спекания на плотность и механические свойства спеченных материалов

Как видно из рис. 5, зависимость плотности от температуры спекания имеет традиционный двухстадийный характер; при этом при увеличении температуры ЭИПС выше 1700 °С ( $P = 60$  МПа,  $V_H = 2400$  °С/мин) существенного изменения  $\rho$  не наблюдается.

При  $T = 1800$  °С ( $P = 60$  МПа) плотность, близкая к теоретической (серия 5,  $R_0 = 72$  нм), достигалась на всех образцах, нагреваемых со скоростью  $\leq 500$  °С/мин. При более высокой величине  $V_H$  максимальная плотность падает.

При  $\rho > 97$  % твердость спеченных образцов превышает значения, полученные другими авторами при электроимпульсном плазменном спекании карбида вольфрама (табл. 2). При температуре ЭИПС  $T = 1700$  °С твердость достигает 31,1 ГПа.

Аналогичные результаты получены и для порошков «Н. С. Starck». Как видно из табл. 2, повышение температуры спекания от 1460 °С до 1700 °С сопровождается уменьшением  $HV$  и  $K_{IC}$  спеченных образцов.

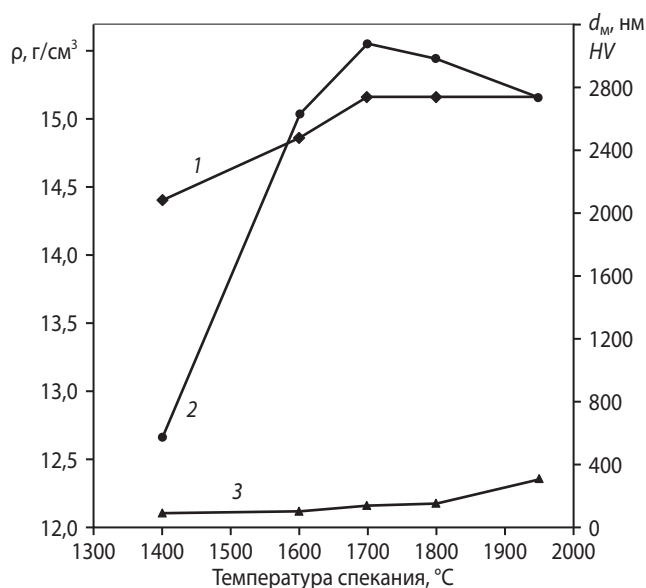


Рис. 5. Зависимость плотности (1), твердости (2) и размера зерна (3) спеченных образцов WC (серия 5) от температуры спекания при  $V_H = 2400$  °С/мин

### Влияние скорости нагрева на механические свойства

Материалы, полученные в настоящей работе методом ЭИПС при высоких скоростях нагрева, обладают исключительно высокой твердостью,

Таблица 2. Плотность и механические свойства образцов карбида вольфрама, полученных разными методами

Метод получения образцов WC	$\rho_{отн}$ , %	$HV$ , ГПа	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	Лит. источник
ЭИПС ( $V_H = 25$ °С/мин, $P = 75$ МПа) нанопорошка WC (серии 5 и 6), синтезированного плазмохимическим методом	98,3	16,5	6,0	Наст. работа
	98,6	19,5	5,7	
	99,1	24,2	6,7	
	99,3	26,5	5,4	
	99,5	27,1	5,2	
	99,7	31,1	5,2	
	99,7	34,0	4,3	
ЭИПС ( $V_H = 25$ °С/мин, $P = 75$ МПа) нанопорошка WC фирмы «Н. С. Starck»	99,2	26,6	5,1	[6]
	99,4	31,0	4,0	
	99,8	26,0	4,5	
ЭИПС	94,7	23,9	–	[7]
	97,8	25,9	–	
	99,2	26,7	–	
ЭИПС	–	26,2	6,6	[19]
ЭИПС	96,0	13,8	–	[3]
Высокочастотный индукционный нагрев*	99,0	30,2	7,1	[20]
Высокочастотный индукционный нагрев	98,5	28,5	7,1	[21]
Высокочастотный индукционный нагрев	98,5	27,0	4,8	[22]
ЭИПС	97,5	24,8	6,6	[1]
Отечественные пром. твердые сплавы ВК6–ВК10	99–100	11–15	7–9	

\* Оригинальное название «High frequency induction heating sintering method» (HFHS).

демонстрируя при этом прекрасное сочетание свойств твердость/трещиностойкость. При малых скоростях нагрева ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) наблюдается повышенная трещиностойкость образцов при низких значениях твердости ( $HV = 24,2\text{ ГПа}$ ,  $K_{Ic} = 6,7\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ), а при высоких ( $V_n = 2400\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ), наоборот, имеет место высокая твердость при небольшом снижении трещиностойкости ( $HV = 31,1\text{ ГПа}$ ,  $K_{Ic} = 5,2\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ).

В табл. 2 представлены данные, полученные при исследовании образцов WC, спеченных методом ЭИПС ( $V_n = 25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и  $P = 75\text{ МПа}$ ). И в этом случае в образцах с повышенной твердостью наблюдается уменьшение трещиностойкости. Спекание нанопорошков WC (серия б) при  $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V_n = 25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и  $P = 75\text{ МПа}$  позволяет получать образцы с рекордной твердостью  $HV = 34\text{ ГПа}$  и удовлетворительной трещиностойкостью  $K_{Ic} = 4,3\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) позволяет эффективно управлять параметрами структуры и механическими свойствами карбида вольфрама и формировать высокоплотное наноструктурное состояние с высокой твердостью и приемлемой трещиностойкостью. При больших скоростях нагрева ( $2400\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) удается получить материал с  $HV = 31,1\text{ ГПа}$  и  $K_{Ic} = 5,2\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

Спекание нанопорошков карбида вольфрама методом ЭИПС осуществляется при более низких температурах, чем при обычном спекании, – характерная температура окончания усадки  $T_2 = 1380\div 1520\text{ }^{\circ}\text{C}$  (см. табл. 1), что соответствует  $\sim 0,53\div 0,57T_{пл}$  (где  $T_{пл} = 3143\text{ К}$  [2] – абсолютная температура плавления WC).

Установлено, что при ЭИПС порошков с пониженным содержанием WC наблюдается немонотонный характер зависимости  $T_2(R_0)$ : увеличение среднего начального размера частиц от 46 до 63 нм приводит к росту  $T_2$  от  $1420\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $1520\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако дальнейшее повышение  $R_0$  до 112 нм снижает  $T_2$  до  $1380\text{--}1390\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В случае спекания порошков, полностью состоящих из монокарбида вольфрама ( $C_{WC} = 100\text{ об.}\%$ ), увеличение  $R_0$  от 72 до 112 нм приводит к незначительному (на  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) росту  $T_2$ .

Показано, что в структуре материала, полученного методом ЭИПС из порошков с пониженным содержанием WC, происходит аномальный рост зерен и формируется разнотермическая структура. При этом повышение  $C_{WC}$  от 83,5 до 99,7 об. % приводит к увеличению размера аномально крупных зерен от 3 до 17 мкм. При температурах спекания более  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  формируется равномерная крупнозернистая структура.

При ЭИПС нанопорошков с  $C_{WC} = 100\text{ об.}\%$  наблюдается нормальный рост зерен и имеет место мономодальное их распределение по размерам. Средний размер зерна в образцах, спеченных при  $T = 1500\div 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , не превышает  $0,1\text{--}0,3\text{ мкм}$ , а интенсивный рост зерен, приводящий к формированию крупнозернистой структуры в карбиде вольфрама, активизируется при  $T > 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этом плотность образцов, спеченных из нанопорошков, полностью состоящих из WC, оказывается выше, чем у материалов, спеченных при этой же температуре из порошков с пониженным содержанием WC.

Анализ полученных результатов будет проведен во 2-й части данного исследования.

*Работа выполнена при поддержке*

*Министерства образования и науки РФ:*

*госконтракт № 14.513.11.0040*

*ФЦП «Исследования и разработки*

*по приоритетным направлениям развития*

*научно-технологического комплекса России*

*на 2007–2013 годы», госконтракт № 14.740.11.1371*

*ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры*

*инновационной России на 2009–2013 годы».*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2004.
2. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск: Металлургия, 1989.
3. Shon I.-J., Kim B.-R., Doh J.-M. et al. // J. Alloys and Compounds. 2009. Vol. 489. P. L4–L8.
4. Zhang J., Zhang G., Zhao Sh., Song X. // Ibid. Vol. 479. P. 427–431.
5. Tsai K.-M. // Inter. J. Refract. Metals and Hard Mater. 2011. Vol. 29. P. 188–201.
6. Zhao J., Holland T., Unuvar C., Munir Z. A. // Ibid. 2009. Vol. 27. P. 130–139.
7. Kawahara M., Tokita M. // Corros. Eng. 2001. Vol. 50. P. 63–71.
8. Sivaprahasam D., Chandrasekar S. B., Sundaresan R. // Inter. J. Refract. Metals and Hard Mater. 2007. Vol. 25. P. 144–152.

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. Чуви́льдеев В. Н., Москвичева А. В., Лопатин Ю. Г. и др. // Докл. АН. 2011. Т. 436, № 5. С. 623–626.
15. Чуви́льдеев 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», Burghaum, 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, Burghaum, 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: shvnmis@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.