

06

Высокопрочные ультрамелкозернистые материалы на основе карбида вольфрама, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания

© В.Н. Чувильдеев¹, Ю.В. Благовещенский², М.С. Болдин¹,
Н.В. Сахаров¹, А.В. Нохрин¹, Н.В. Исаева², С.В. Шотин¹,
Ю.Г. Лопатин¹, О.А. Белкин¹, Е.С. Смирнова¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва

e-mail: Nokhrin@nifti.unn.ru

Поступило в Редакцию 26 ноября 2014 г.

С использованием технологии электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) получены образцы ультрамелкозернистого карбида вольфрама с высокой твердостью (до 34 GPa) и повышенной трещиностойкостью. Исходные нанопорошки были получены методом двухстадийного плазмохимического синтеза. Исследовано влияние исходного размера наночастиц WC на плотность, параметры структуры и механические свойства карбида вольфрама, полученного методом ЭИПС. Установлено, что эффект ускорения спекания нанопорошков WC связан с ускорением диффузии по границам зерен.

Чистый карбид вольфрама представляет интерес для разнообразных применений (режущий инструмент, фильтры, изделия специального назначения и др.) благодаря удачному сочетанию физических и механических свойств (высокая температура плавления, высокая твердость, низкий коэффициент трения и химическая устойчивость к коррозии и окислению) [1]. Однако высокая хрупкость карбида вольфрама, получаемого по традиционной технологии спекания порошков, не позволяют применить его в чистом виде. Добавление при спекании кобальта или другой связки позволяет снизить его хрупкость, 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 карбида вольфрама [2].

Перспективным методом получения материалов с высокоплотной ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой является технология электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) (в иностранной литературе — Spark Plasma Sintering, SPS) [3,4]. Основная идея метода ЭИПС состоит в высокоскоростном нагреве в вакууме или инертной среде путем пропускания через оснастку и образец постоянного импульсного тока большой мощности с одновременным приложением давления. Высокие скорости нагрева приобретают особую важность при спекании нанопорошков, способствуя ограничению роста зерен и получению при пониженных температурах консолидации УМЗ материалов с высокой плотностью и повышенными механическими свойствами [5].

Целью данной работы является исследование влияния структуры нанопорошковых композиций WC на плотность, структуру и механические свойства образцов чистого карбида вольфрама, консолидированного методом ЭИПС.

В качестве объектов исследования выступали нанопорошковые композиции на основе карбида вольфрама, полученные методом плазмохимического синтеза и последующего восстановительного отжига в среде водорода, представляющие собой смесь частиц W_2C , β -WC (WC_{1-x}), α -W и α -WC с преобладанием монокарбида вольфрама α -WC (более подробно см. [6]). Изменение начального размера частиц (R_0) и объемной доли α -WC (f) осуществлялось варьированием температуры плазмы, а также температуры и времени отжига [6].

Характеристики исследуемых порошков приведены в табл. 1. Для сравнения в работе исследовался промышленный порошок α -WC фирмы H.C. Starck ($R_0 = 112$ nm).

ЭИПС осуществлялось на установке Dr.Sinter. model SPS-625 в интервале температур T_{SPS} от 1400 до 1950 °C без выдержки, в вакууме 4 Pa в графитовых пресс-формах с внутренним диаметром 12 mm. Скорость нагрева (V_h) варьировалась от 25 до 2400 °C/min. Остывание образца вместе с пресс-формой происходило естественным путем. Опыты проводились при давлении (P) одноосного сжатия 60 и 75 МПа. Усадка образцов отслеживалась при помощи дилатометра, входящего в комплект установки. Фазовый состав исследовался при помощи рентгеновского дифрактометра Oxford Diffraction GEMINI S.

Таблица 1. Влияние начального размера частиц и объемной доли монокарбида вольфрама на характерные температуры электроимпульсного плазменного спекания, параметры структуры и твердость спекленных образцов карбида вольфрама ($V_h = 25^\circ\text{C}/\text{min}$, давление 75 МПа)

№ серии	R_0 , nm	f , %	Температуры ЭИПС		Параметры структуры**		Твердость H_v , GPa**
			T_1 , °C	T_2 , °C	d_m , μm	d_a , μm	
1	46	83.5	1145	1420	0.1	3	28.0
2	55	91.7	1370–1405	1495	0.1	8	26.0
3	63	93.6	1460	1520	—	—	20.0
4	113	99.7	1330	1380–1390	2.5–10	17	16.5
5	72	100	1365–1375	1490	0.1–0.15	***	29.0
6	80	100	1425	1505	0.1–0.3	***	34.0
7*	112	100	1430	1515	0.2–0.3	***	31.0

Примечание. * — порошок фирмы „Н.С. Starck“, ** — после спекания при 1550°C , *** — аномальный рост зерен отсутствует.

Точность определения объемной доли $\alpha\text{-WC}$ составляла 0.1%. Твердость по Виккерсу (H_v) измерялась на твердомере Duramin-5 Struers при нагрузке 2 kg. Коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}) рассчитывался по методу Палмквиста. Точность определения H_v и K_{Ic} составляла ± 0.05 GPa и ± 0.1 МПа $\cdot \text{m}^{1/2}$ соответственно. Исследование плотности (ρ) проводилось методом гидростатического взвешивания на весах Sartorius CPA 225D (ошибка определения ρ составляла ± 0.01 g/cm³). Размер зерен (d) определялся методом секущих при помощи растворного электронного микроскопа Jeol JSM-6490. Измерение удельной поверхности (F) порошков проводили на анализаторе Micromeritics TriStar 3000.

Зависимость $D(T)$ для всех исследуемых материалов имеет ярко выраженный двухстадийный характер (см. рис. 1). При температурах ниже характерной температуры T_1 наблюдается увеличение скорости усадки; по мере увеличения температуры ($T_1 < T < T_2$) величина D резко уменьшается и при $T \sim T_2$ усадка спекаемого порошка прекращается.

Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что значения характерных температур T_1 и T_2 зависят от начального размера частиц: для композиций с пониженным содержанием $\alpha\text{-WC}$ ($f = 83.5\text{--}93.6\%$)

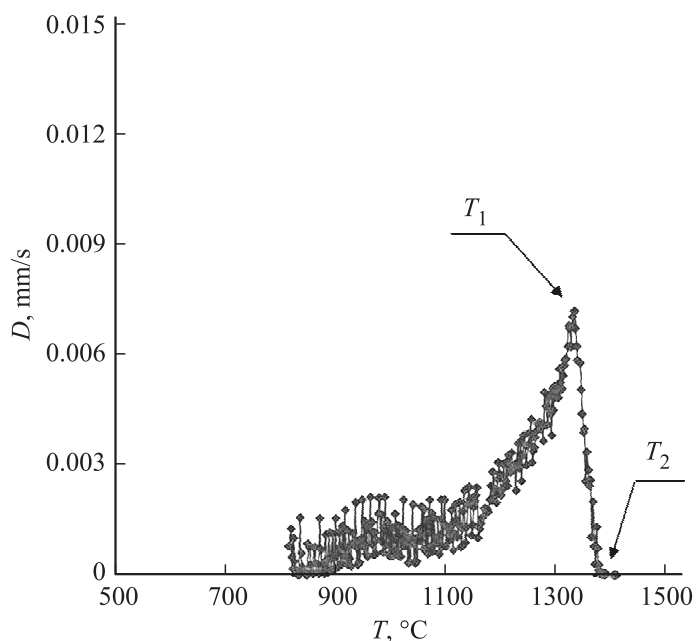


Рис. 1. Зависимость скорости усадки (D) от температуры нагрева нанопорошков карбида вольфрама при ЭИПС. Серия № 4 (содержание монокарбида вольфрама 99.7%, начальный размер частиц $R_0 = 113$ nm). Скорость нагрева $V_h = 25$ °C/min, давление 75 МПа.

увеличение размера частиц R_0 от 46 до 63 nm приводит к повышению T_1 от 1145 до 1460 °C и T_2 от 1420 до 1520 °C. Для частиц с начальным размером $R_0 = 113$ nm и $f = 99.7\%$ значения $T_1 = 1330$ °C и $T_2 = 1380$ – 1390 °C (см. табл. 1).

Таким образом, в случае ЭИПС нанопорошков с пониженным содержанием α -WC наблюдается немонотонная (с максимумом) зависимость $T_1(R_0)$ и $T_2(R_0)$ (табл. 1).

При спекании нанопорошков, полностью состоящих из монокарбида α -WC (серии № 5–7), увеличение размера частиц R_0 от 72 до 112 nm приводит к монотонному повышению T_1 от 1365–1375 до 1430 °C и к незначительному повышению T_2 от 1490 до 1515 °C.

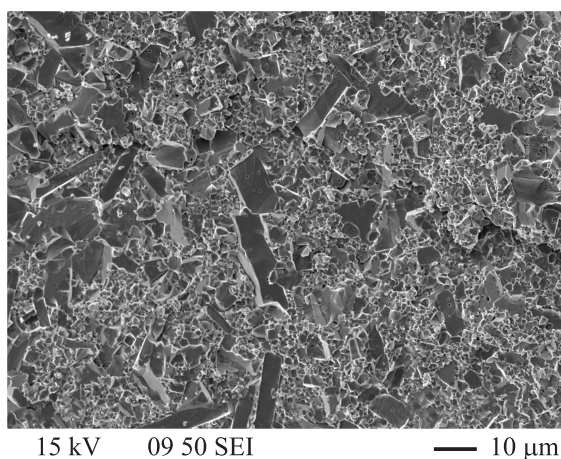


Рис. 2. Аномальный рост зерен в карбиде вольфрама при ЭИПС (скорость нагрева $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$, давление 75 МПа). Серия № 3 (содержание монокарбида вольфрама 93.6% , $T_{SPS} = 1460^{\circ}\text{C}$. Средний размер зерен матрицы $d_m \sim 0.1\ \mu\text{m}$, средний размер аномальных зерен $d_a \sim 20\ \mu\text{m}$). Растровая электронная микроскопия изломов.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что в структуре материала, спеченного из нанопорошков с пониженным содержанием $\alpha\text{-WC}$ ($f = 83.5\text{--}99.7\%$), наблюдается аномальный рост зерен — после нагрева до температуры $T_{SPS} = 1460\text{--}1550^{\circ}\text{C}$ в материале формируется разнотернистая структура, в которой средний размер аномальных зерен d_a (от 3 до $20\ \mu\text{m}$) более чем на порядок превышает размер зерен матрицы $d_m \sim 0.1\ \mu\text{m}$ (рис. 2). Поры располагаются преимущественно по границам аномально крупных зерен. При повышении температуры до $T_{SPS} = 1700^{\circ}\text{C}$ формируется равномерная крупнозернистая структура, в которой поры располагаются как по границам, так и в объеме зерен материала.

Исследования структуры образцов, спеченных из нанопорошков полностью состоящих из монокарбида $\alpha\text{-WC}$ (серии № 5–7) показывают, что в этих материалах наблюдается нормальный рост зерен и имеет место мономодальное распределение зерен по размерам. Средний размер зерна для образцов, спеченных при $T_{SPS} = 1400$ и 1800°C ,

Таблица 2. Зависимость плотности (ρ), твердости (H_v) и размера зерна (d_m) спеченных образцов монокарбида вольфрама (серия № 5) от температуры спекания (T_{SPS}) при скорости нагрева $V_h = 2400^\circ\text{C}/\text{min}$

$V_h, ^\circ\text{C}/\text{min}$	$T_{SPS}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \%$	d_m, nm	H_v, GPa
2400	1400	14.4	90	6.1
	1600	14.85	90	26.5
	1700	15.15	100	31.0
	1800	15.15	350	30.2
	1950	15.15	500	27.5

составляет 90 и 350 nm соответственно (табл. 2). При T_{SPS} выше 1800°C наблюдался интенсивный рост зерен, приводящий к формированию крупнозернистой структуры.

Зависимость плотности от температуры T_{SPS} имеет обычный двухстадийный характер, при этом при увеличении T_{SPS} выше 1700°C ($P = 60 \text{ MPa}$, $V_h = 2400^\circ\text{C}/\text{min}$) существенного изменения плотности не наблюдается (табл. 2). При $T_{SPS} = 1800^\circ\text{C}$ ($P = 60 \text{ MPa}$) плотность близкая к теоретической, достигалась на всех образцах, нагреваемых со скоростью $V_h \leq 500^\circ\text{C}/\text{min}$. При более высоких скоростях нагрева максимальная плотность снижается.

Полученные материалы обладают прекрасным сочетанием свойств твердость H_v /трещиностойкость K_{1c} (см. в табл. 3 сравнение с результатами [2, 7–11]). При малых скоростях нагрева ($V_h = 25^\circ\text{C}/\text{min}$) наблюдается повышенная трещиностойкость при меньших значениях твердости ($H_v = 24.2 \text{ GPa}$, $K_{1c} = 6.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). При скоростях нагрева $V_h = 2400^\circ\text{C}/\text{min}$ наблюдается высокая твердость ($H_v = 31.1 \text{ GPa}$) при небольшом снижении K_{1c} до $5.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Спекание нанопорошков монокарбида вольфрама (серия № 6) при $T_{SPS} = 1550^\circ\text{C}$ со скоростью $V_h = 25^\circ\text{C}/\text{min}$ под давлением 75 MPa позволяет получать образцы с рекордной твердостью $H_v = 34 \text{ GPa}$ и удовлетворительной трещиностойкостью $K_{1c} = 4.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Один из наиболее интересных результатов данной работы — это немонотонный (с максимумом) характер зависимости оптимальной температуры спекания T_2 от начального размера частиц R_0 , наблюдающийся в условиях аномального роста зерен. Отметим, что в образцах

Таблица 3. Плотность и механические свойства образцов карбида вольфрама, полученных в настоящей работе, и характеристики образцов, полученных другими авторами

Материал	ρ , %	H_v , GPa	K_{1c} , MPa · m ^{1/2}
Образцы карбида вольфрама, полученные ЭИПС плазмохимического α -WC ($f = 100\%$, $R_0 = 72-112$ nm)	99.1	24.2	6.7
	99.7	31.1	5.2
	99.7	34.0	4.3
Образцы карбида вольфрама, полученные ЭИПС α -WC фирмы „H.C. Starck“ ($f = 100\%$, $R_0 = 113$ nm)	99.2	26.6	5.1
	99.4	31.0	4.0
Образцы, полученные методом ЭИПС [7] ($R_0 = 40-70$ nm, α -WC + 2.0 at.%C)	99.2	26.2	–
	100	26.8	–
Образцы, полученные методом HFHS* [2] ($f = 100\%$)	$R_0 = 106$ nm	–	25.8
	$R_0 = 87$ nm	99.0	29.6
Образцы, полученные методом HFHS* [8] ($f = 100\%$)	$R_0 = 400$ nm	98.5	28.0
	$R_0 = 1300$ nm	97.5	20.1
Образцы, полученные методом HFHS* [9]	$R_0 = 45$ nm	98.5	26.5
	$R_0 = 73$ nm		25.0
Образцы, полученные методом ЭИПС* [10] ($f = 100\%$)	$R_0 = 400$ nm	97.6	24.3
	$R_0 = 1300$ nm	93.0	21.4
Образцы, полученные горячим прессованием α -WC [11] ($f = 100\%$)	$R_0 = 500-700$ nm	97.5	26.0

Примечание.* Оригинальное название: „High frequency induction heating sintering method (HFHS) method“.

серии № 4, где аномальный рост зерен выражен наиболее ярко (скорость миграции границ зерен $V_m \sim 4.2 \cdot 10^{-8}$ m/s), наблюдаются самые низкие значения $T_2 \sim 1380-1390^\circ\text{C}$ (табл. 1).

Причиной немонотонного характера зависимости $T_2(R_0)$ является эффект повышения коэффициента зернограницной диффузии D_h^* в условиях аномального роста зерен [12], приводящий к уменьшению характерного времени протекания диффузионно-контролируемого про-

цесса $\tau_{\text{diff}} = \delta D_b^*/x^3$, где x — характерный масштаб диффузионного массопереноса.

Как известно [12], мигрирующие со скоростью V_m границы „заметают“ распределенные в зернах решеточные дислокации и обеспечивают, тем самым, „поток“ дефектов (I), активно „бомбардирующих“ границы зерен: $I = \xi_m V_m \rho_v$, где ξ_m — доля дислокаций одного знака, попадающих в границу, ρ_v — плотность решеточных дислокаций. В соответствии с [12] это приводит к повышению D_b^* : $D_b^* = D_b \exp\{[(g_1 \rho_v V_m)^{1/4} + d(g_2 \rho_v V_m)^{1/2}]/w_0 \alpha_B\}$, где α_B и w_0 — численные коэффициенты, D_b — коэффициент диффузии в равновесных границах зерен.

Приравняв интенсивность „накопления“ решеточных дислокаций в границе зерна ($I^+ = \xi_m \rho_v V_m$) к интенсивности „ухода“ дислокаций ориентационного несоответствия (ДОН) вследствие развития возврата ($I^- = \rho_b/t_1$), определим значение скорости миграции, при которой возможно повышение D_b^* : $V_m^* = \rho_b^{st}/\rho_v t_1 \xi_m$, где $t_1 = A_1(kT/G\Omega)/[(\rho_b \Delta b)^3 D_b^* \delta]$ — характерное время делокализации ДОН, $A_1 = 10$, k — постоянная Больцмана, $\delta = 2b$ — ширина границы зерна, G — модуль сдвига, Ω — атомный объем [12]. При характерных значениях параметров $\rho_b \Delta b = 10^{-3}$ [12], $\rho_v = 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [13], $T = 1723 \text{ К}$, $G\Omega/kT_m = 50$ [12], $Q_b = 5kT_m$ [12] и $D_{b0} = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ [14] величина $V_m^* \sim 6.4 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$ близка к скорости миграции границ при аномальном росте зерен.

Таким образом, причиной снижения оптимальной температуры T_2 является ускорение зернограницной диффузии, которое наиболее заметно проявляется при аномальном росте зерен.

Здесь следует важный вывод, касающийся влияния миграции границ зерен на спекаемость УМЗ карбида вольфрама. Для ускоренного спекания надо так оптимизировать его фазовый состав и режимы спекания, чтобы при нагреве осуществлялась достаточно „быстрая“ миграция границ зерен, характеризуемая низкими значениями D_b^* . При этом следует принимать во внимание, что аномальный рост зерен будет приводить к уменьшению механических свойств карбида вольфрама (табл. 1).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ и РФФИ.

Список литературы

- [1] Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2004. 468 с.
- [2] Shon I.-J., Kim B.-R., Doh J.-M., Yoon J.-K., Woo K.-D. // J. Alloys and Compounds. 2009. V. 489. N 1. P. L4–L8.
- [3] Tokita M. // Handbook of Advanced Ceramics (Second Ed.). Academic Press, 2013. P. 1149–1177.
- [4] Tokita M. // American Ceramic Society Bulletin. 2006. V. 85. P. 32–34.
- [5] Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Баранов Г.В., Москвичева А.В., Болдин М.С., Котков Д.Н., Сахаров Н.В., Благовещенский Ю.В., Шотин С.В., Мелехин Н.В., Белов В.Ю. // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 1–2. С. 94–104.
- [6] Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Асташов А.Г. // Известия вузов. Порошковая металлургия и многофункциональные покрытия. 2013. № 3. С. 7–14.
- [7] Zhao J., Holland T., Unuvar C., Munir Z.A. // J. Metals and Hard Materials. 2009. V. 27. P. 130–139.
- [8] Kim H.C., Yoon J.K., Doh J.M., Ko I.Y., Shon I.J. // Materials Science and Engineering. A. 2006. V. 435–436. P. 717–724.
- [9] Kim H.C., Shon I.J., Yoon J.K., Lee S.K., Munir Z.A. // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2006. V. 24. P. 202–209.
- [10] Kim H.C., Shon I.J., Garay J.E., Munir Z.A. // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2004. V. 22. P. 257–263.
- [11] Gubernat A., Rutkowski P., Grabowski G., Zientara D. // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2014. V. 43. P. 193–199.
- [12] Нохрин А.В. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 13. С. 70–78.
- [13] Lay S. // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2013. V. 41. P. 416–421.
- [14] Erdelyi G., Beke D.L. // Diffusion in Non-Metallic Solids (Part 1). London–Bornstein–Group III Condensed Mater. 1999. V. 33B1. P. 1–48.