

На правах рукописи



БУРАВЛЕВА Анастасия Александровна

**ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ
КАРБИДА ВОЛЬФРАМА КОМБИНАЦИЯМИ МЕТОДОВ
МЕХАНОСИНТЕЗА/АКТИВАЦИИ И ИСКРОВОГО
ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

Специальность 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Департаменте промышленной безопасности Политехнического института (Школы) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет».

Научный руководитель: кандидат химических наук
Буравлев Игорь Юрьевич

Официальные
оппоненты: **Трофимов Евгений Алексеевич**
доктор химических наук, доцент,
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный
университет (национальный исследовательский
университет)», профессор.

Болдин Максим Сергеевич
кандидат физико-математических наук,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им.
Н.И. Лобачевского», научный сотрудник.

Ведущая организация: ФГБУН «Хабаровский Федеральный
исследовательский центр Дальневосточного
отделения Российской академии наук», г.
Хабаровск.

Защита диссертации состоится «30» марта 2022 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. Отзыввы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT_ID=169946.

Автореферат разослан «__» _____ 202__ г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Совершенствование промышленных технологий формирует коммерческий спрос и научный интерес к разработкам и созданию новых инструментов с улучшенным комплексом функциональных и эксплуатационных свойств, позволяющим эксплуатировать их в более жестких условиях, в том числе в условиях экстремальных нагрузок. Улучшение комплекса свойств достигается, в частности, за счет применения твердых сплавов (ТС) на основе тугоплавких металлоподобных карбидов со связкой, содержащей один или несколько металлов. Особое место среди ТС занимают материалы на основе карбида вольфрама (WC). Эта группа материалов получила широкое распространение и имеет особую значимость и высокую востребованность в промышленности для изготовления режущего инструмента, компонентов деталей и изделий, эксплуатируемых в экстремальных условиях, в том числе при сверхвысоких температурах и давлении. Требования, предъявляемые современной промышленностью к изделиям ТС на основе WC, получаемым из одно- и многокарбидных систем, чрезвычайно высоки и предполагают повышенное внимание к качеству порошковых компонентов и к процессам получения готовой продукции из порошкового сырья. При этом, ключевое значение при формировании плотных беспористых структур ТС имеет процесс спекания.

Повышение качества ТС может быть достигнуто за счет применения спекания в сочетании с различными методами компактирования, позволяющими получать изделия высокого качества. Одним из таких решений является активирование процесса спекания порошковых смесей импульсным током при одновременном приложении внешнего давления, также известное как технология искрового плазменного спекания (ИПС). Консолидация порошковых смесей в токе искровой плазмы обеспечивает нагрев дисперсного материала до температуры спекания с высокой скоростью (до 250 °С/мин) с получением на выходе сверхплотного компакта в одну стадию. Метод ИПС отличает универсальность, поскольку его применение позволяет получать различные материалы с достижением плотности, близкой к теоретическому значению и фактором роста зерна, близким к единице. Перспектива создания ТС по технологии ИПС определяется возможностями этого процесса и обуславливается его неоспоримыми преимуществами при сравнении с традиционными методами спекания, поскольку среди прочих методов термической консолидации порошковых смесей, продукты на основе WC, полученные методом ИПС, демонстрируют наименьший рост зерна, что оказывает положительное влияние на физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики материала.

Интерес к исследованиям и разработкам новых технологий ТС сохраняется и с каждым годом возрастает, что следует из результатов анализа научных публикаций по этой теме за прошедшие десятилетия. На текущий момент ТС являются основой для широкого спектра функциональных материалов инструментального и специального назначения, изготавливаемых по технологии порошковой металлургии. Повышения комплекса свойств можно добиться за счет применения новых и улучшения существующих процессов синтеза исходного

порошкового сырья, приготовления и активации порошковых смесей и использования новых технологических процессов прессования и спекания. Особый теоретический и практический интерес вызывает поиск оптимальных комбинаций технологических решений на различных этапах производства порошков и готовых изделий из ТС. Поиск новых технологий производства ТС, обеспечивающих получение продукта с улучшенным комплексом свойств, предполагает проверку различных сочетаний состава материала, способа приготовления порошковой смеси и режима спекания заготовки или изделия.

Таким образом, разработка новых составов твердых сплавов и технологий их производства, обеспечивающих получение изделий с улучшенным комплексом свойств, несомненно является актуальной задачей.

Часть исследований выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №00657-2020-0006 (регистрационный номер ЕГИСУ АААА-А20-120070390004-4) на приборной базе междисциплинарного ЦКП ДВФУ.

Цель и задачи

Цель настоящей работы состояла в установлении закономерностей влияния параметров высокоэнергетического механохимического синтеза, механической активации и искрового плазменного спекания на структуру и физико-механические свойства твердых сплавов на основе карбида вольфрама для дальнейшего создания функциональных материалов высокой прочности на основе комбинации перечисленных методов.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие **задачи**:

– установить параметры синтеза WC методом высокоэнергетического механохимического синтеза (ВМС) из полимерсодержащей шихты WO_3 -Mg-C_(сажа)-ПММА в условиях сухого размола в энергонапряженной вибрационной мельнице с определением оптимальных режимов и условий полноты протекания реакции, а также механизм диспергирования порошка. Разработать подход к эффективному удалению нежелательных компонентов, загрязняющих продукты реакции ВМС;

– установить влияние механической активации (МА) на гранулометрический состав и морфологию стартовых смесей WC в сочетании с карбидами TiC, TaC, с металлическими связующими на основе металлов Co, Fe и Ni, их комбинации (Fe/Ni), а также в составе с металлами более высокой температуры плавления (Cr, Ti) в качестве связующего компонента;

– установить механизм и динамику консолидации порошковых смесей при ИПС, определить количество стадий процесса, температуру начала интенсификации и температурные диапазоны активного уплотнения;

– установить влияние связующих Co, Fe, Ni, Ni/Fe, Cr и Ti на фазовый состав, микроструктурную организацию и физико-механические характеристики образцов ТС, полученных комбинациями методов ВМС, МА и ИПС;

– установить структурные особенности и механические свойства ТС, полученных из смесевых композиций WC–5мас.%TiC-10мас.%Co и WC-4мас.%TiC-3мас.%TaC-12мас.%Co.

Научная новизна

– разработана методика получения порошка WC методом высокоэнергетического механохимического синтеза полимерсодержащей шихты WO_3 -Mg-C_(сажа)-ПММА и установлена оптимальная концентрация (3 мас.%) вводимого твердофазного ПММА, обеспечивающего за счет избытка углерода полноту протекания реакции образования порошка WC, свободного от нежелательной фазы полукарбида W_2C . Установлено, что диспергирующий эффект воздействия ПММА на частицы WC обусловлен полимеризацией летучих продуктов механодеструкции ПММА, адсорбированных на поверхности твердых частиц WC, в высокомолекулярные соединения, которые вносят дополнительный вклад в процесс измельчения.

– установлена двухстадийная динамика уплотнения при консолидации порошковых смесей WC–10мас.%Co, WC–10мас.%Fe, WC–10мас.%Ni, WC–10мас.%Ti, WC–10мас.%Cr, WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, WC–5мас.%TiC–10мас.%Co и WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co при ИПС: первая стадия включает в себя частичное разрушение и перегруппировку частиц в результате их механического взаимодействия под давлением прессования; вторая стадия – активное уплотнение и спекание при нагреве в результате интенсификации процессов пластической деформации и ползучести в спекаемом порошке.

– показано, что спекание твердых сплавов на основе WC в составе с порошками Cr или Ti приводит к образованию новых фаз по механизму реакционного синтеза для WC–10мас.%Ti – W_2C , TiC и W; для WC–10мас.%Cr – смесь карбидов Cr_3C_2/Cr_7C_3 . Определены физико-механические свойства твердых сплавов WC–10мас.%Ti и WC–10мас.%Cr и физико-механические свойства их твердых сплавов (WC–10мас.%Ti: RD = 94,93 %, HRA 73,9, $\sigma_{изг.}$ = 1203,9 МПа, сплав трещиностоек; WC–10мас.%Cr: RD = 92,09 %, HRA 86,4, $\sigma_{изг.}$ = 246,3 МПа, K_{1c} = 7,46 МПа·м^{1/2}).

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Доказаны целесообразность и эффективность комбинации методов высокоэнергетического механохимического синтеза, механической активации и искрового плазменного спекания для получения твердых сплавов на основе WC; представлены сведения о фазо- и структурообразовании, а также установлены физико-механические свойства новых твердых сплавов, изготовленных комбинациями перечисленных методов в составе с металлическими связующими Co, Fe, Ni, Fe/Ni, Cr, Ti и карбидными компонентами TiC, TaC.

2. Установлены соотношения концентраций основных компонентов WO_3 , Mg, C_(сажа) и механодеструктурируемого ПММА (3 мас.%) при оптимальных параметрах процесса высокоэнергетического механохимического синтеза (частота колебаний контейнера 750 мин⁻¹, амплитуда хода механореактора 90 мм, соотношение массы порошка и шаров 1:15, Ø шаров 12–14 мм, время задержки реакции 426 сек.) для получения полидисперсного порошка монокарбида WC из полимерсодержащей шихты WO_3 -Mg-C_(сажа)-ПММА в условиях сухого размола в энергонапряженной вибрационной мельнице. Разработан эффективный способ

очистки порошков WC от загрязняющего их побочного продукта реакции (MgO) гидротермальной обработкой в растворе HCl.

3. Разработаны температурные режимы эффективной термомеханической консолидации порошковых смесей композиций WC–10мас.%Co, WC–10мас.%Fe, WC–10мас.%Ni, WC–10мас.%Ti, WC–10мас.%Cr, WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, а также сплавов систем WC–5мас.%TiC–10мас.%Co и WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co в токе искровой плазмы при постоянном внешнем давлении прессования 57,3 МПа в вакуумной камере со скоростью нагрева 85–90 °C/мин при индивидуальных для каждой системы температурах спекания в диапазоне 1000–1500 °C, позволяющие получать твердые сплавы из дисперсного сырья, с достижением значений плотности, близких к теоретическим.

4. Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс Департамента промышленной безопасности Политехнического института (Школы) ДВФУ и Института наукоемких технологий и передовых материалов ДВФУ, что подтверждено соответствующими актами.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ.

В диссертационной работе использован комплекс современных методов исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), растровая электронная микроскопия (РЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия (ЭДС), гранулометрический анализ методом динамического светорассеяния, определение физико-механических свойств материалов. Приготовление порошковых смесей проведено методами ВМС и МА, получение твердых сплавов осуществлено ИПС.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния варьирования концентрации ПММА по отношению к основным компонентам на полноту протекания реакции образования WC при высокоэнергетическом механохимическом синтезе полимерсодержащей шихты WO₃-Mg-C_(сажа)-ПММА. Объяснение механизма диспергирования частиц WC в присутствии механодеструктурируемого твердофазного ПММА в процессе интенсивного механического размола. Способ очистки порошков WC от загрязняющего порошки побочного продукта реакции MgO, гидротермальной обработкой в растворе HCl.

2. Закономерности изменения гранулометрического состава и морфологии частиц при механической активации для стартовых смесей WC в зависимости от количества циклов размола/перемешивания, типа используемого металлического связующего (Co, Fe, Ni, Cr, Ti) и твердого карбида (TiC и TaC) в составе активируемых порошковых композиций.

3. Влияние параметров ИПС (температура спекания, величина внешнего прикладываемого давления) на динамику консолидации, стадийность уплотнения, температуры начала интенсификации спекания и температурные диапазоны его активных стадий для порошковых смесей WC–10мас.%Co, WC–10мас.%Fe, WC–

10мас.%Ni, WC–10мас.%Ti, WC–10мас.%Cr, WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, WC–5мас.%TiC–10мас.%Co и WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co.

4. Влияние параметров ИПС на формирование структур, физико-химических свойств и физико-механических характеристик у образцов твердых сплавов, полученных комбинациями методов высокотемпературного механохимического синтеза, механической активацией и искровым плазменным спеканием.

5. Влияние Cr и Ti на реакционный характер ИПС с образованием новых фаз в составе ТС композиций WC–10мас.%Ti, WC–10мас.%Cr.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается их воспроизводимостью, использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, значительным количеством экспериментальных данных и применением статистических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов, представлением и обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных мероприятиях, и публикациями в рецензируемых научных журналах, в том числе международных изданиях.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на 2-х научных конференциях: XI региональная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам (Владивосток, 11-22 мая 2020 г.), конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 6-9 апреля 2021 г.).

Публикации

Результаты проведенных исследований опубликованы в 8 научных работах, из них 5 в изданиях, входящих в перечень ВАК и 5 в журналах, включенных в международные системы цитирования. Список основных публикаций по работе приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, в проведении экспериментальных исследований, анализе и обработке полученных результатов, их обобщении, формулировке выводов по диссертации. Автором реализован синтез исследуемых порошковых материалов методами механохимии и механоактивации, установлены оптимальные условия получения смесевых композиций и параметров их спекания в токе искровой плазмы, проведена интерпретация результатов исследования параметров процессов синтеза и представлена оценка свойств полученных образцов ТС. Автор принимал непосредственное участие в обработке, интерпретации и обобщении полученных в ходе исследования результатов, а также подготовке публикаций по

теме диссертационного исследования и представления результатов на научных мероприятиях.

Объем диссертации и ее структура

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников. Диссертация изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 65 рисунков, 11 таблиц, 172 ссылки на отечественные и зарубежные научные работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, проанализирована степень проработанности исследования, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации работы.

В главе 1 представлен аналитический обзор научно-технической литературы, отражающий современное состояние работ, посвященных получению ТС на основе тугоплавких металлоподобных карбидов, и установлены перспективы применения метода ИПС для эффективной консолидации порошковых компактов для задач получения высокоплотных образцов ТС с улучшенными характеристиками. На основании проведенного анализа сформулирована цель работы и поставлены задачи исследования.

В главе 2 описаны методики получения и исследования материалов. Дана характеристика используемых материалов и современных методов исследования (РФА, РЭМ, ЭДС) и испытания механических свойств, использованных при выполнении работы. Представлены методики проведения ВМС и МА порошкового сырья, методика ИПС, а также способы оценки экспериментальных данных.

В главе 3 представлены результаты исследований и интерпретация экспериментальных данных, полученных при изготовлении стартовых порошков смесевых композиций для изготовления ТС методами ВМС и/или МА. Представлены сведения о механизме измельчения исходных порошков в процессе получения стартовых композиций для консолидации ИПС порошковых материалов. Исследованы изменения гранулометрического состава и морфологии частиц в композиционных смесях в процессе МА с целью получения стартовых порошков.

ВМС осуществляли в герметичном механореакторе энергонапряженной вибрационной мельницы, работающей при частоте колебаний контейнера 750 мин^{-1} и амплитуде хода механореактора 90 мм. Использовались мелющие шары из стали марки ШХ15 диаметром 12–14 мм, при соотношении массы порошка и шаров 1:15. Размольные шары в процессе проведения ВМС занимали <40 % объема размольного стакана (механореактора), в противном случае, как было установлено,

эффективность механоактивации падала. О прохождении ВМС судили по скачкообразному повышению температуры в механореакторе, измеряемому на его внешней стенке с помощью ИК лазерного пирометра, после чего механоактивацию прекращали. Скачкообразное повышение температуры возникало как следствие экзотермического эффекта реализуемой химической реакции.

Исследовано применение метода ВМС для синтеза полидисперсных порошков WC. Показана эффективность одностадийного синтеза WC магнетермическим восстановлением W из ангидрида WO₃ и карбидизации углеродом (сажей) и продуктами механо- и термодеструкции полиметилметакрилата (ПММА). Установлена оптимальная концентрация (3 мас.%) вводимого ПММА, обеспечивающая полноту протекания реакции и дополнительный эффект измельчения, механизм которого объяснен в работе. Определены оптимальные параметры ВМС, объемы и соотношения компонентов шихты для случая реализации процесса в механореакторе с воздушной атмосферой.

В результате ВМС образуются частицы микронного, субмикронного и нанометрического размера, агломерированные в смеси с MgO (рис. 1 а). В работе продемонстрирована эффективность удаления MgO в растворе 15 %-ной HCl в гидротермальных (ГТ) условиях при температуре 130 °С и P ~2 атм. (рис. 1, б). Полнота протекания реакции ВМС при заданных условиях и параметрах, а также эффективность удаления MgO при ГТ обработке, подтверждаются отсутствием в составе полученной смеси непрореагировавшего W и примесей W₂C, MgO и Mg (рис. 1 в).

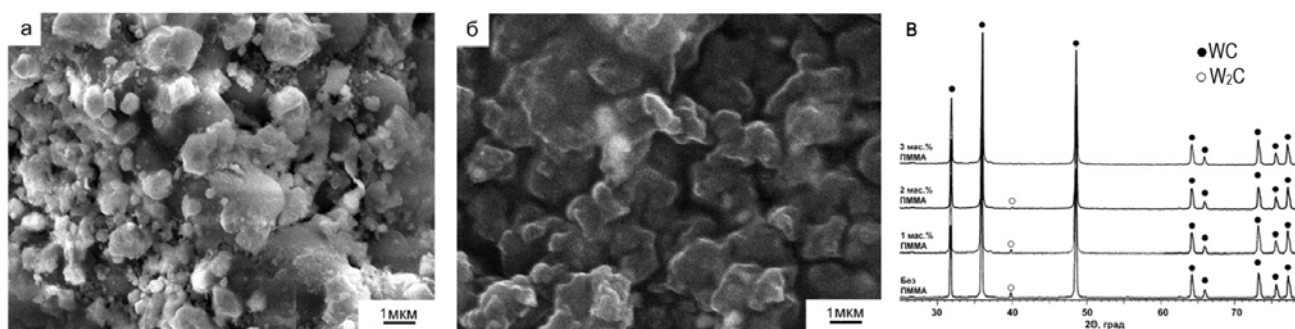


Рисунок 1 – Морфология частиц WC (а) до очистки порошка от MgO и (б) после очистки, а также (в) РФА готовых смесей, полученных при варьировании концентрации (1, 2 и 3 %) ПММА в исходной шихте.

МА стартовых смесей, представляющих собой порошковые композиции WC–10мас.%Co, WC–10мас.%Fe, WC–10мас.%Ni, WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, WC–10мас.%Cr, WC–10мас.%Ti, WC–5мас.%TiC–10мас.%Co, WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co, с целью модификации гранулометрического состава и морфологии частиц осуществлялась интенсивным перемешиванием в размольных стаканах, выполненных из WC, на планетарной мельнице Tescan XQM-0.4A размольными шарами диаметром 5 и 10 мм, также выполненными из твердого сплава на основе WC. МА осуществляли при частоте вращения 700 об/мин на протяжении 7 циклов; каждый цикл состоял из 15-ти минутного размола с последующим 15-ти минутным остыванием размольного контейнера. Размол осуществляли мокрым методом в среде безводного изопропанола (C₃H₈O). С целью

предотвращения возможного окисления порошковых материалов, C_3H_8O предварительно обрабатывался аргоном для удаления растворенного кислорода. Также аргон дополнительно накачивался в контейнер для вытеснения воздуха. После окончания МА контейнер разгерметизировался, и порошковая смесь помещалась в сушильный шкаф ($80\text{ }^\circ\text{C}$) для удаления C_3H_8O .

Исследовано влияния МА на измельчение частиц WC в условиях размола на планетарной мельнице, проанализированы результаты гранулометрического состава (рис. 2) и морфологии частиц (рис. 3). Установлено, что деагломерация крупных частиц с оплавленными краями сопровождается образованием частиц осколочной формы (рис. 3 г*). Измельчение частиц WC происходит с сопутствующей процессу аккумуляцией напряжений на гранях частиц и образованием трещин (рис. 3 б*). РЭМ исследованием зафиксировано, что трещины на гранях способны накапливать в себе наноразмерные частицы WC (врезка на рис. 3 б*), что является сопутствующей дополнительной причиной диспергирования частиц микронного и субмикронного размеров в процессе МА.

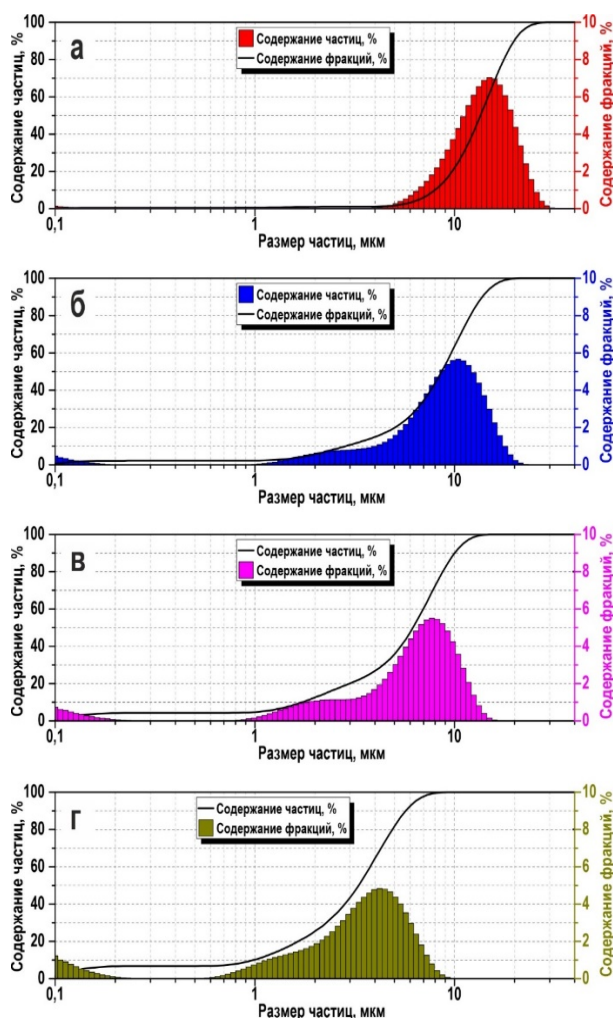


Рисунок 2 – Гранулометрический состав порошка WC, механически активируемого при различном количестве циклов размола: а – исх. порошок; б – 1 цикл; в – 3 цикла; г – 7 циклов.

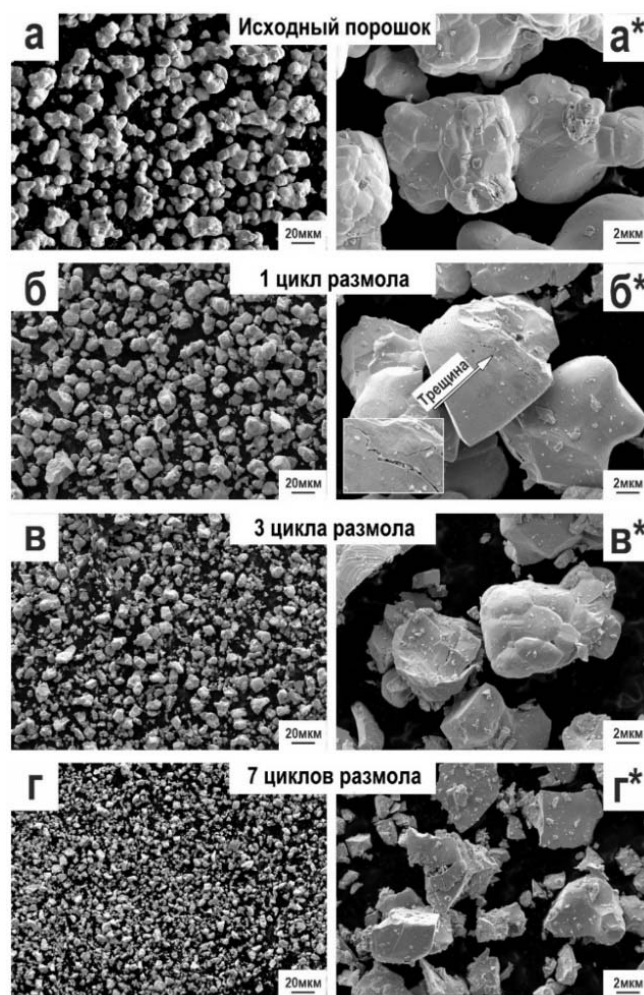


Рисунок 3 – Морфология частиц WC в процессе размола при различном количестве циклов размола: а, а* – исходный марочный порошок WC; б, б* – 1 цикл; в, в* – 3 цикла; г, г* – 7 циклов.

В разделах 3.3 и 3.4 представлены результаты исследования влияния МА на морфологию и распределение частиц по размерам для стартовых порошков композиций WC с 10 мас.% связующего Co, Fe, Ni, Cr и Ti, комбинации металлического связующего на основе композиции WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, а также порошков на основе титановольфрамовой (WC–5мас.%TiC–10мас.%Co) и титанотанталовольфрамовой (WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co) групп смесевых композиций.

Анализом гранулометрического состава установлено, что исходные порошковые смеси в процессе МА измельчаются с уменьшением среднего размера частиц на ~30 %, при этом возрастает количество частиц с размерами 100–200 нм. Показано, что наноразмерные частицы высвобождаются в результате намола и деагломерации при перемешивании компонентов стартовых композиций в условиях размола на относительно низких размольных режимах воздействия. Для однокарбидных активированных смесей наибольшим выходом наноразмерной фракции (до 8 % от содержания частиц) обладает композиция WC–10мас.%Ni. Установлено, что совместный размол WC и Cr, WC и Ti позволяет получить стартовые порошковые смеси со схожим гранулометрическим составом, с образованием в составе фракции до 9 % наноразмерных частиц.

Проведено исследование влияния МА порошка TiC, полученного методом ВМС, на измельчение. Определено, что измельчение TiC способствует превращению до 13 % объема частиц во фракцию размерного диапазона <300 нм. Установлено, что МА порошковых смесей в составе с WC и TiC, полученных методом ВМС, оказывает существенное влияние на их гранулометрический состав, позволяя увеличить в составе фракции объем наноразмерных частиц и механически деагломерировать и диспергировать микронную составляющую порошка. Наибольший эффект измельчения в процессе МА исходных смесей установлен для композиции WC–5%мас.TiC–12мас.%Co, следующая после нее по степени измельчения композиция – WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co, что указывает на сильное совместное более жесткое влияние карбидной фазы TiC и TaC на измельчение.

Образования новых фаз после МА при заданных параметрах и условиях обработки не зарегистрировано ни для одной из смесей. Пики веществ на кривых РФА стартовых порошков после проведенной МА отличаются большей интенсивностью в сравнении с интенсивностью рефлексов на соответствующих углах отражения исходных веществ.

В главе 4 представлены результаты исследования дилатометрических показателей процесса ИПС для смесевых композиций TC, полученных методами ВМС и/или МА и исследованных в главе 3. Исследован процесс уплотнения ИПС для порошков смесевых композиций WC–10мас.%Co, WC–10мас.%Fe, WC–10мас.%Ni, WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, WC–10мас.%Cr, WC–10мас.%Ti, WC–5мас.%TiC–10мас.%Co и WC–4мас.%TiC–3 мас.%TaC–12 мас.%Co.

ИПС образцов проводили на установке SPS-515S (Dr.Sinter*LABTM, Япония) под постоянным давлением прессования 57,3 МПа со скоростью нагрева 85–90 °C/мин (рис. 4а). Спекание проводили по следующей схеме: спекаемый порошок

помещали в графитовую пресс-форму с рабочим диаметром 10,5 мм, подпрессовывали (20 МПа), далее пресс-форму помещали в камеру спекания, вакуумировали (до 1 Па), затем спекали. Во избежание припекания к стенкам пресс-формы и к пуансонам, порошковая засыпка изолировалась от них графитовой бумагой. Пресс-форма в снаряженном состоянии оборачивалась графитовым войлоком, который стягивался графитовой нитью (рис. 4 б). Температуру процесса ИПС контролировали оптическим пирометром, сфокусированным на отверстии, расположенном на середине плоскости внешней стенки пресс-формы глубиной 5,5 мм. Контроль температуры начинали через 110 секунд после начала процесса с нагрева образца до значения 573 °С, являющегося минимальным пороговым значением определения температуры ИК пирометром. Спекаемые образцы выдерживали при максимальной температуре в течение 5 минут и далее охлаждали 45 минут до комнатной температуры. Разогрев спекаемого материала проводили однополярным импульсным током с принудительной подачей низковольтных импульсов в режиме On/Off пакетами 12/2 (длительность пакета импульса 39,6 мс / пауза 6,6 мс). Максимальная сила тока при спекании составила 600 А, напряжение 4 В.



Рисунок 4 – Установка SPS-515S «Dr.Sinter LAB™»: а – общий вид установки; б – схематическое изображение графитовой пресс-формы.

Экспериментально определено, что ИПС смесевых порошковых композиций WC с 10 мас.% связующего на основе металлов Co, Fe, Ni, Ni/Fe представляет собой 2-х стадийный процесс спекания с резкой интенсификацией уплотнения спекаемого компакта на 2-ой стадии при достижении температуры для Co ~900 °С, для Fe ~940 °С, для Ni ~735 °С (рис. 5 а–в). Анализ дилатометрических кривых показал, что до начала активной фазы спекания происходит незначительная упаковка компакта из порошковой смеси в результате механической нагрузки, которая способствует перегруппировке и частичному разрушению частиц в спекаемой смеси (рис. 5 а*–в*). Аналогичный характер спекания установлен и для комбинированного связующего на основе 8мас.%Ni–8мас.%Fe. Интенсификация процесса спекания этой смеси начинается при достижении температуры ~750 °С на 7-ой минуте нагрева и переходит в фазу активного спекания при 850–900 °С.

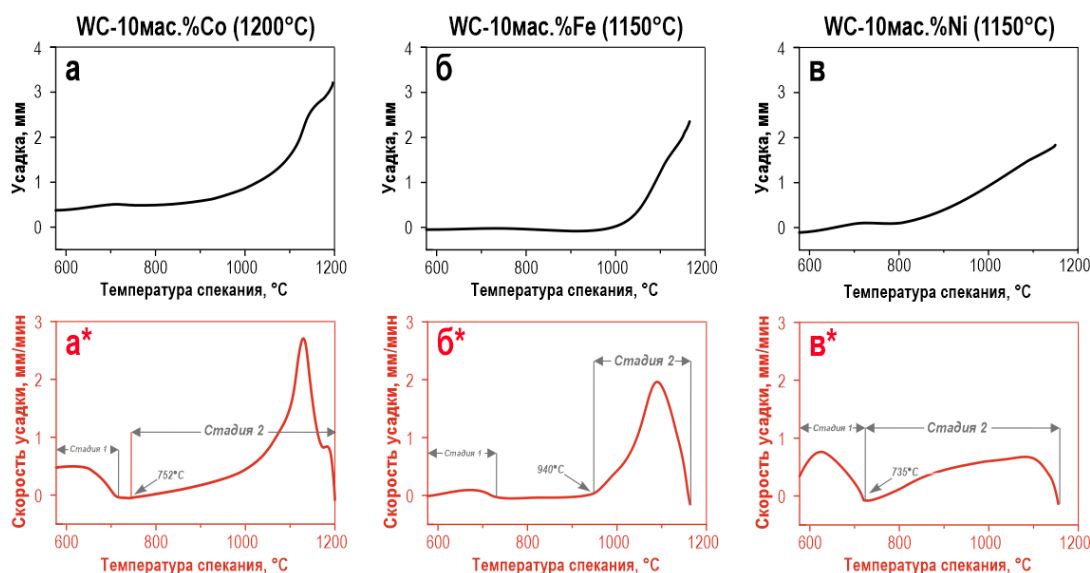


Рисунок 5 – Кривые уплотнения (*а, б, в*) и скорость уплотнения (*а*, б*, в**) образцов ТС на основе WC с 10 мас.% связующего на основе Co (*а, а**), Fe (*б, б**) и Ni (*в, в**) в процессе ИПС.

Динамика и скорость уплотнения твердых сплавов WC–10мас.%Cr и WC–10мас.%Ti имеют схожий характер и протекают в две стадии, однако из-за высоких температур плавления используемые в качестве связующих Cr и Ti обладают слабой способностью распределяться в объеме спекаемого порошка, поэтому на дилатометрических кривых уплотнения не зарегистрировано резкого увеличения скорости изменения высоты прессовки (рис. 6).

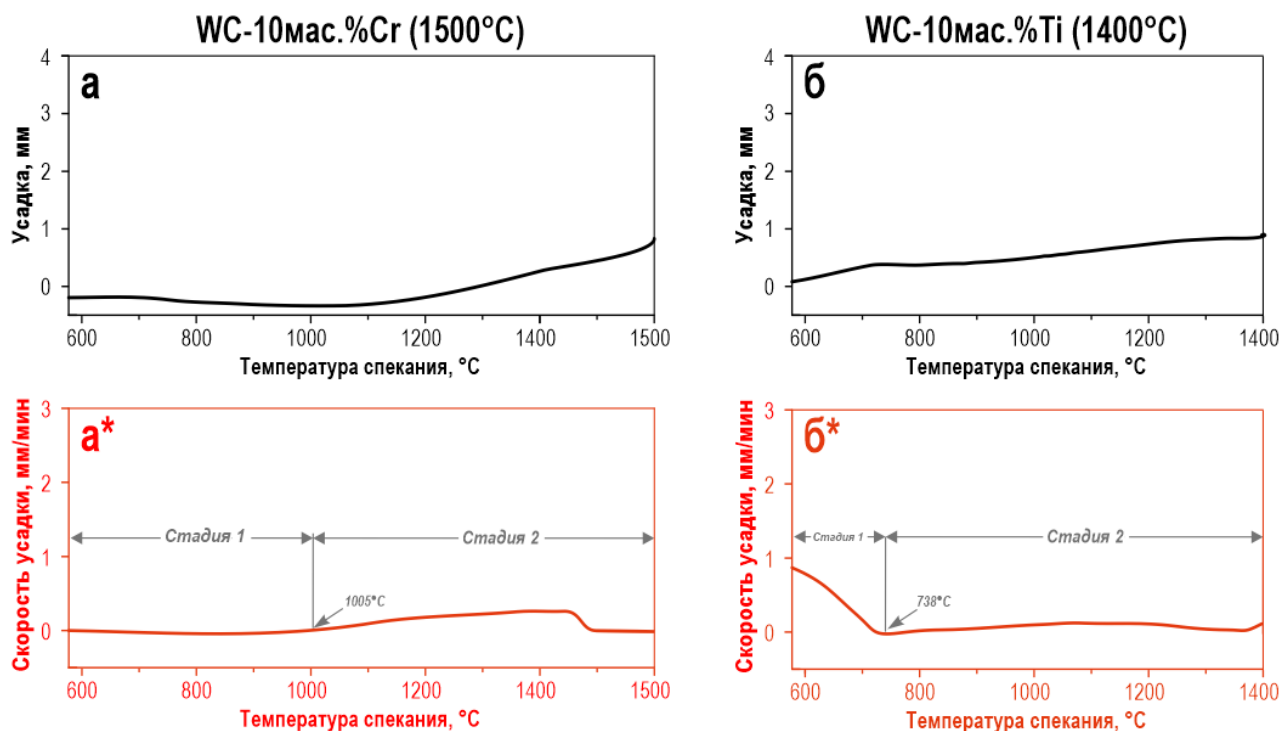


Рисунок 6 – Кривые уплотнения (*а, б*) и скорость уплотнения (*а*, б**) образцов ТС на основе WC с 10 мас.% связующего на основе Cr (*а, а**) и Ti (*б, б**) в процессе ИПС.

Независимо от скорости спекания начало интенсивного уплотнения и спекания порошка WC–5мас.%TiC–10мас.%Co для всех образцов происходит при температуре ~780 °С и переходит в активную стадию в температурном диапазоне 900–1060 °С на 5–6,5 минуте процесса. Для композиции WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co стадия интенсивного уплотнения начинается при температурах ~790 °С и переходит в активную фазу спекания в диапазоне 900–950 °С.

В главе 5 представлены результаты исследования фазового состава, микроструктурной организации и физико-механических характеристик ТС, синтезированных комбинациями методом ВМС, МА и ИПС. Исследованы структуры и свойства ТС, полученных из композитных порошковых систем составов WC–10мас.%Co, WC–10мас.%Fe, WC–10мас.%Ni, WC–8мас.%Ni–8мас.%, WC–5мас.%TiC–10мас.%Co, WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co

Установлено, что ИПС смесевой композиции WC с кобальтовой связкой приводит к интенсификации уплотнения с образованием беспористой структуры наибольшей плотности и качественным равномерным распределением связующего (рис. 9) в температурном диапазоне 1150–1200 °С. Тем самым установлена и экспериментально подтверждена эффективная способность Co при ИПС растекаться и заполнять собой междузеренное пространство WC при температурах почти на 200 °С ниже температур, достигаемых традиционными методами спекания. Компенсация эффекта агломерации порошковых частиц при жидкофазном спекании подтверждается улучшением гомогенности распределения связующего и повышением плотности сплава, которая отмечается при увеличении температуры спекания (рис. 7 г, г*).

Установлено, что ТС на основе WC с 10 мас.% Fe и Ni отличается меньшей по сравнению с WC–10мас.%Co плотностью (табл. 1), худшей гомогенностью распределения связующего в объеме ТС и наличием пор (рис. 8); при этом свойства Fe распределяться в объеме сплава при жидкофазном спекании уступают свойствам никелевого связующего (рис. 8 а). Наибольшую твердость имеет композиция с железным связующим, но и WC–10мас.%Fe и WC–10мас.%Ni сильно уступают композиции с кобальтовым связующим в прочности на изгиб. Плотность образцов достигает значений, близких к теоретическим (как результат прессования под высоким внешним давлением в вакууме). Наряду с пониженной температурой и выдержкой спекания, внешнее давление также положительно сказывается на механических свойствах за счет устранения крупных пор в ТС при их жидкофазном спекании. Расплавленное металлическое связующее, имеющее актуальную температуру в локальных участках соприкосновения частиц несколько превышающую проектную температуру ИПС, эффективно растекается в объеме, заполняя собой пустоты и сопровождая процесс перегруппировки частиц WC в мобильной жидкой фазе.

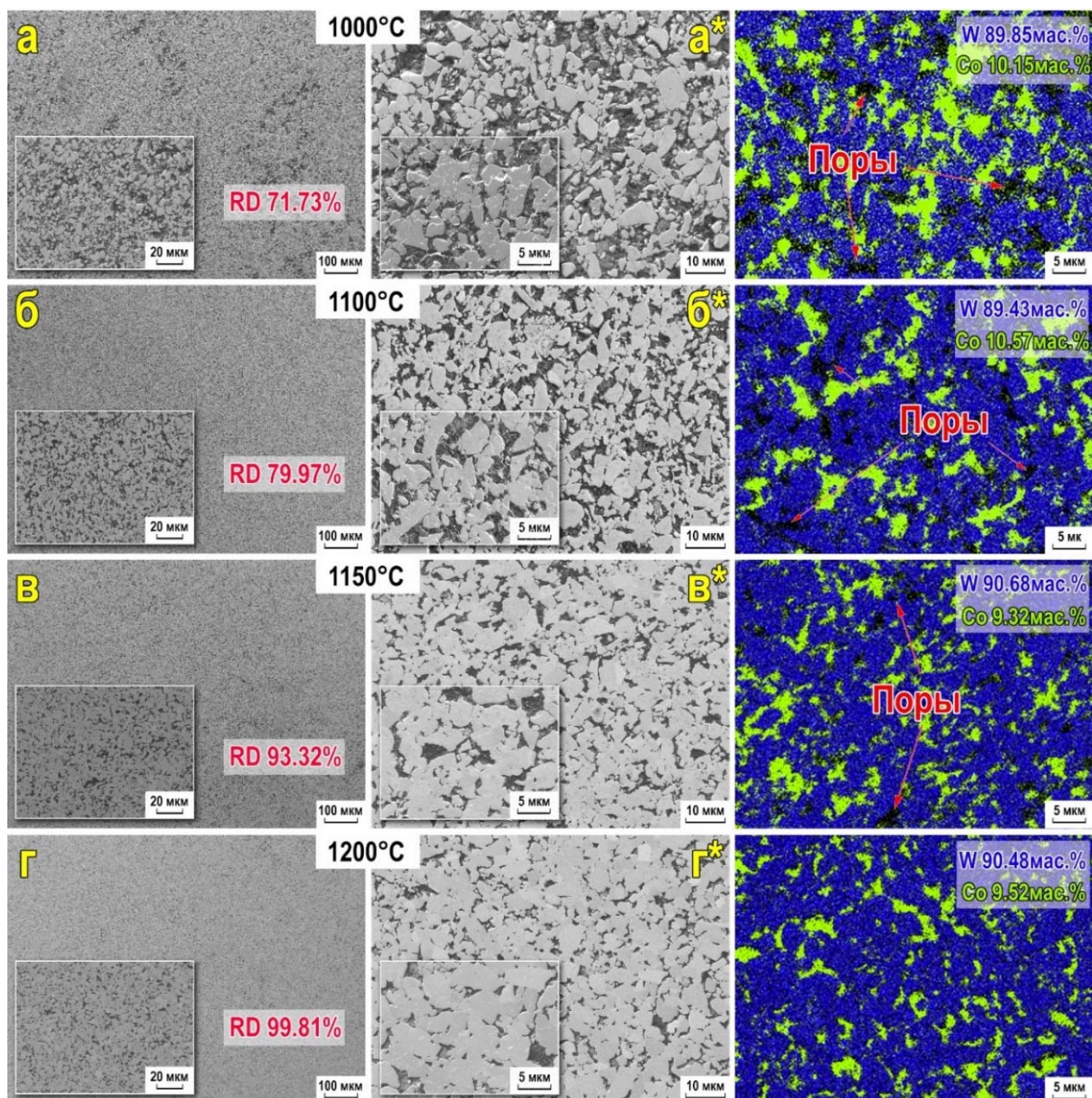


Рисунок 7 – Микроструктура сплава WC–10мас.%Co, ЭДС спектры и концентрация основных элементов полученных ИПС при различных температурах спекания: *a, a** – 1000 °С; *б, б** – 1100 °С; *в, в** – 1150 °С; *г, г** – 1200 °С.

Установлено, что для случая использования комбинированного связующего 8мас.%Ni–8мас.%Fe, полученного ВМС и МА, изготовленный ИПС твердый сплав обладает меньшим размером зерна, большей компактностью структуры (меньшей пористостью) и обладает твердостью, которая по своей величине занимает промежуточное значение между значениями твердости ТС композиций WC–10мас.%Fe и WC–10мас.%Ni (табл. 1).

Таблица 1 – Параметры микроструктуры и механические характеристики образцов WC со связующим на основе Co, Fe, Ni, Ni-Fe, Cr и Ti.

Связующее	Температура спекания, °С	Средний размер зерна, мкм	Плотность, % от теоретической	HV30	HRA*	Предел прочности на изгиб, МПа	K_{Ic} МПа·м ^{1/2}
10 мас.% Co	1200	2,6	99,81	1180,0	86,4	1758,0	13,72
10 мас.% Fe	1150	5,8	99,30	1469,7	90,9	1299,6	11,24
10 мас.% Ni	1150	5,2	99,43	1122,8	85,6	1043,4	9,12
8 мас.% Ni / 8 мас.% Fe	1150	1,38	99,8	1276,0	88,4	1276,0	11,90
10 мас.% Cr	1500	6,0	92,08	1397,1	86,4	246,3	7,46
10 мас.% Ti	1400	7,1	94,93	563,9	73,9	1203,9	—

*Значения получены как средние от трех измерений

При этом, за счет высокой дисперсности и гомогенности распределения связующего в объеме, как результата комбинации ВМС и МА при его получении, ТС также имеет повышенную трещиностойкость и предел прочности на изгиб, сравнимые с WC–10мас.%Fe и WC–8мас.%Ni (табл. 1). По данным РЭМ снимков показано, что изменение механических характеристик в первую очередь является функцией температуры ИПС, на что указывает распределение компонентов сплава в его объеме (рис. 9). При этом, повышение температуры спекания увеличивает в объеме сплава количество непосредственных контактов частиц WC за счет разогрева связующей компоненты и её вытекания из объема спекаемого компакта при ИПС. Последнее наблюдение указывает на оптимальную температуру выдержки, равную 1150 °С.

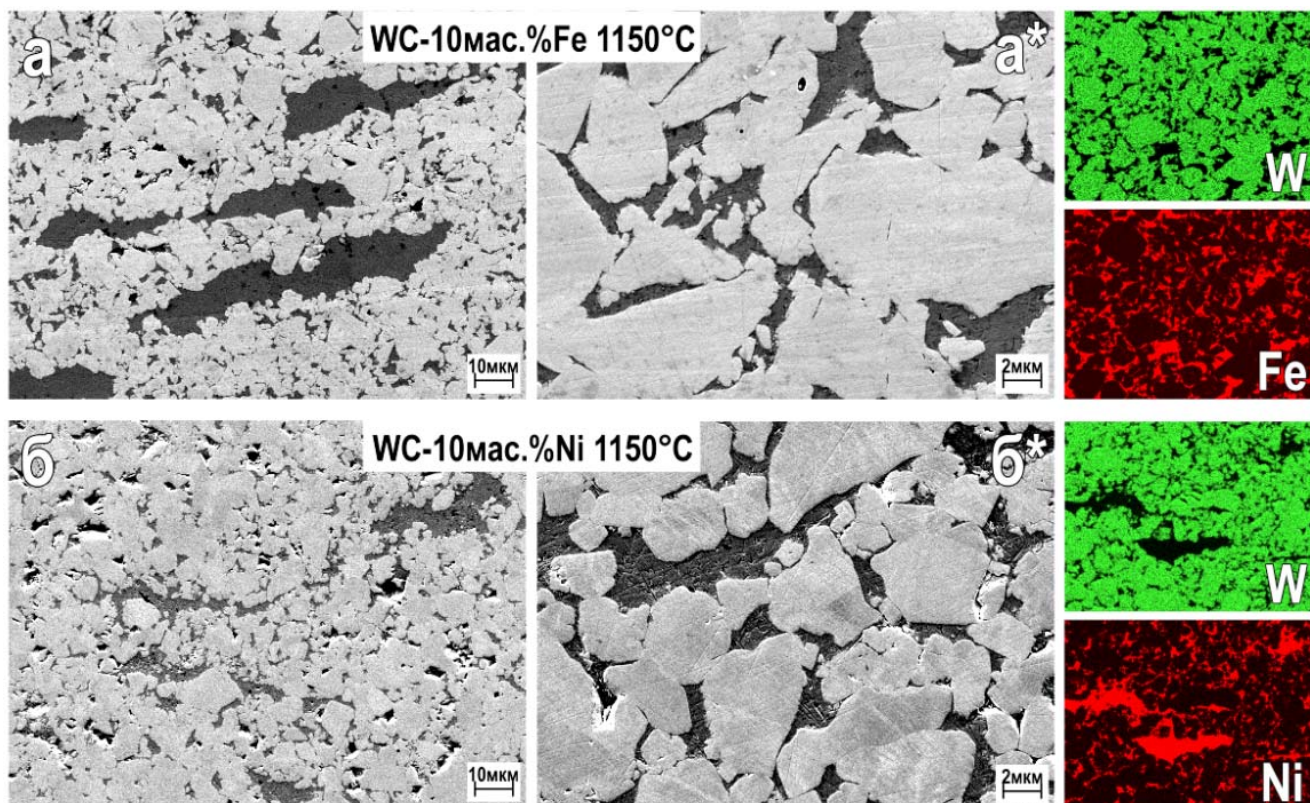


Рисунок 8 – Микроструктуры и ЭДС карты распределения элементов в ТС композиций WC–10мас.%Fe (*a, a**) и WC–10мас.%Ni (*б, б**), полученных ИПС при температуре 1150 °С.

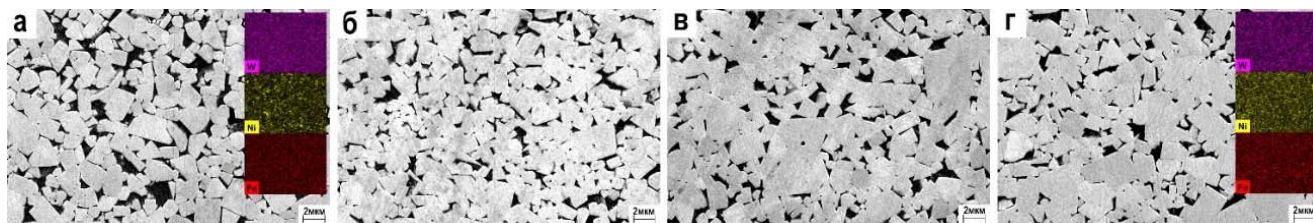


Рисунок 9 – Микроструктура образцов сплава WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, полученных при температуре ИПС: *a* – 1000 °С; *б* – 1100 °С; *в* – 1150 °С; *г* – 1200 °С.

Исследованы структурная организация и физико-механические свойства ТС композиций WC–10мас.%Cr и WC–10мас.%Ti, полученных методом ИПС. Установлено, что спекание этих смесей идет по реакционного механизму (Р-ИПС) и сопровождается образованием новых фаз. Избыток хрома приводит к образованию в сплаве смеси фаз $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Cr}_7\text{C}_3$. Избыток Ti при Р-ИПС выступает в качестве катализатора декарбонизации высшего карбида WC с образованием полукарбида W_2C , что сопровождается высвобождением свободного углерода, образованием TiC и восстановлением карбида до металлического W (рис. 10). Твердый сплав с хромом после спекания формирует структуру с незаполненными порами в межзеренном пространстве WC (рис. 11 *a**). В результате спекания WC–10мас.%Ti формируется гомогенная плотная структура твердого сплава сложного состава с однородно распределенными соединениями W и Ti в объеме, на что

указывает результаты РЭМ и ЭДС (рис. 11 б, б*). Экспериментально определено, что ТС, изготовленные из смесей WC–10мас.%Cr и WC–10мас.%Ti, характеризуются высокими показателями твердости (табл. 1), при этом для WC–10мас.%Cr характерны низкие значения предела прочности на изгиб, а ТС на основе WC–10мас.%Ti отличается отсутствием склонности к трещинообразованию при нагрузке HV30 (табл. 1).

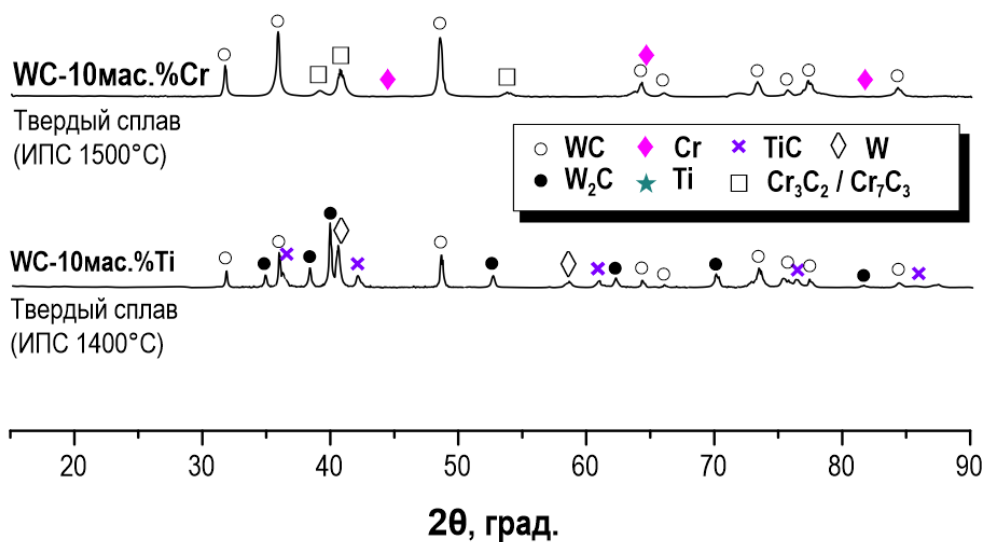


Рисунок 10 – Рентгенограммы образцов ТС композиций WC–10мас.%Cr и WC–10мас.%Ti, полученных Р-ИПС при температурах 1400 и 1500 °C.

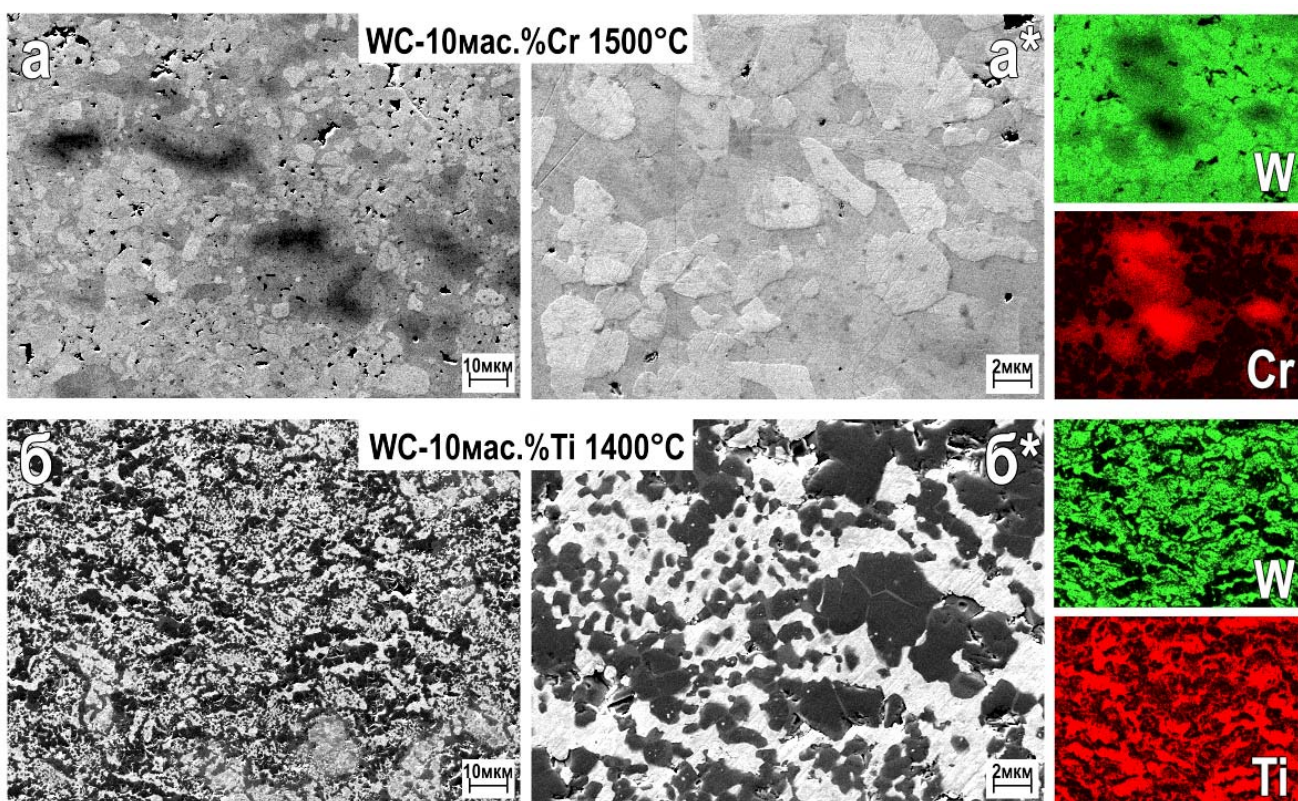


Рисунок 11 – Микроструктура и ЭДС карты распределения металлов (W, Ti) в образцах ТС WC с 10 мас.% связующих Cr и Ti, полученных ИПС при 1500 и 1400 °C.

Исследованы фазовый состав и микроструктурная организация (рис. 12) образцов ТС, полученных из смесевых композиций WC–5мас.%TiC–10мас.%Co и WC–3мас.%TiC–4мас.%TaC–12мас.%Co (рис. 13). Микроструктура образцов ТС представляет собой тугоплавкий скелет, сформированный из зерен WC в присутствии распределенных в объеме частиц карбидов TiC и TaC, дисперсионно упрочняющих сплав (рис. 12 б). Установлено, что ИПС приводит к интенсивному уплотнению образцов в температурном интервале 1100–1200 °С, а улучшение текучести Co-связующего способствует повышению компактности структуры сплава и сокращению количества пор. Наилучшим образцом по плотности упаковки спекаемых частиц WC, TiC и TaC следует считать образцы, полученные при 1200 °С, в которых равномерность распределения Co-связующего максимальна (рис. 12–13). При этом образец сплава WC–5мас.%TiC–10мас.%Co отличается меньшим средним размером зерен за счет использования в качестве стартовых порошков полидисперсных WC и TiC, синтезированные методом ВМС и механически активированных. Образцы WC–5мас.%TiC–10мас.%Co (HRA 90) и WC–3мас.%TiC–4мас.%TaC–12мас.%Co (HRA 90,1) сопоставимы по своим значениям твердости. Незначительное повышение твердости ТС задает присутствие TaC, отличающегося высокой твердостью, это же существенно отличает указанные сплавы по характеристикам предела прочности на изгиб (табл. 2).

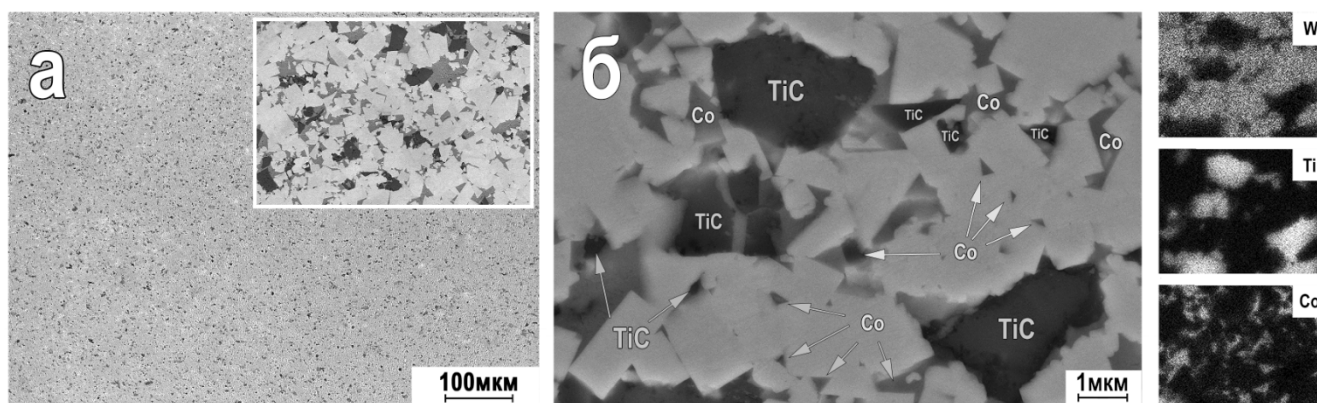


Рисунок 12 – Микроструктура и ЭДС карты распределения металлов в структуре образцов ТС системы WC–5мас.%TiC–10мас.%Co.

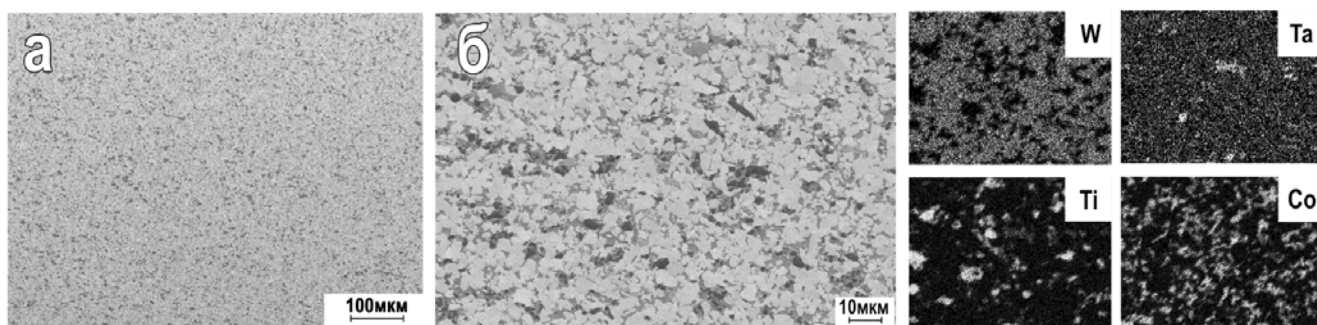


Рисунок 13 – Микроструктура и ЭДС карты распределения металлов в структуре образцов ТС системы WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–10мас.%Co.

Таблица 2 – Параметры микроструктуры и механические характеристики образцов ТС систем WC–5мас.%TiC–10мас.%Co и WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co, полученных ИПС при 1200 °С.

Состав стартового порошка	Плотность, % от теор.	Средний диаметр зерна, мкм	HV30	Твердость, HRA	Предел прочности на изгиб, МПа
WC–5TiC–10Co	100,0	1,20	1352,1	90,0	1924
WC–4TiC–3TaC–10Co	100,0	3,34	1623,2	90,1	1125

Экспериментально установлено, что спекание композиций WC–Co, WC–Fe, WC–Ni и WC–Ni/Fe, а также сплавов систем WC–TiC–Co и WC–TiC–TaC–Co, не приводят к образованию фаз полукарбида W₂C и промежуточных фаз Co₃W₃C, Co₆W₆C, Ni₃C и Ni₃W₃C. Этим подтверждается, что примененные в настоящей работе параметры спекания (скорость спекания, параметры давления и температура выдержки) могут рассматриваться по критерию фазообразования для перечисленных выше систем как оптимальные.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. В работе получены твердые сплавы (ТС) на основе карбида вольфрама (WC) и представлены результаты исследования закономерностей процесса их изготовления с применением искрового плазменного спекания (ИПС) в комбинации с методами высокоэнергетического механохимического синтеза (ВМС) карбидного сырья и механической активации (МА) порошков. Исследованы физико-химические и механические характеристики полученных образцов.

2. Установлены параметры синтеза WC методом ВМС из полимерсодержащей шихты WO₃-Mg-C_(сажа)-ПММА в условиях сухого размола в энергонапряженной вибрационной мельнице. Определена оптимальная концентрация ПММА, обеспечивающая полноту протекания реакции ВМС, и объяснен механизм диспергирования порошка в присутствии механодеструктурируемого ПММА. Подтверждена полнота протекания реакции ВМС, а также показана эффективность удаления MgO в растворе HCl в гидротермальных условиях при низкой субкритической температуре в 130 °С.

3. Установлено влияние МА на гранулометрический состав и морфологию стартовых смесей WC в составе с TiC, в составе смеси карбидов TiC/TaC, с металлическими связующими на основе металлов Co, Fe и Ni, их комбинации (Fe/Ni), и в составе с металлами с высокой температурой плавления (Cr, Ti).

4. Установлена динамика консолидации порошковых смесей в процессе ИПС. Определены температуры начала процесса интенсификации уплотнения и температурные диапазоны его активных стадий. Показано, что для связующих Co, Fe и Ni характерны различные температуры начала 2-ой стадии спекания и схожий характер скоростей уплотнения при различных ее величинах.

5. Впервые представлены результаты использования в качестве связующей фазы металлических порошков тугоплавких металлов Cr и Ti. Установлено, что

процесс их консолидации протекает в 2 стадии без резкой интенсификации и при низкой динамике уплотнения на 2-ой стадии спекания, а также сопровождается образованием новых фаз в твердом растворе по механизму реакционного синтеза.

6. Установлено влияние связующих Co, Fe, Ni и Ni/Fe на фазовый состав, микроструктурную организацию и физико-механические характеристики образцов ТС, полученных комбинациями методов ВМС, МА и ИПС. Показано, что уплотнение и спекание ТС идет с образованием высокоплотных образцов с относительной плотностью близкой к теоретической, и достигается при температуре ИПС для сплавов на основе металлических связей различного типа в диапазоне температур 1100–1200 °С. Экспериментально определено, что оптимальные параметры спекания, использованные в работе, для всех случаев спекания ТС композиций WC–Co, WC–Fe, WC–Ni, WC–Ni/Fe, а также сплавов систем WC–TiC–Co и WC–TiC–TaC–Co не приводят к образованию фаз полукарбида W_2C и промежуточных фаз Co_3W_3C , Co_6W_6C , Ni_3C и Ni_3W_3C .

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях рекомендованных ВАК, Scopus и Web of Science:

1. Buravleva A.A., Fedorets A.N., Vornovskikh A.A., Ognev A. V., Nepomnyushchaya V.A., Sakhnevich V.N., Lembikov A.O., Kornakova Z.E., Kapustina O. V., Tarabanova A.E., Reva V.P., Buravlev I.Yu. Spark Plasma Sintering of WC-Based 10wt%Co Hard Alloy: A Study of Sintering Kinetics and Solid-Phase Processes // *Materials*. – 2022. – V. 15. – No. 3. – Article number:1091.

2. Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Papynov E.K., Golub A.V., Belov A.A., Buravleva A.A., Sakhnevich V.N., Dvornik M.I., Vlasova N.M., Gerasimenko A.V., Reva V.P., Yudakov A.A. Comparative study of WC-based hard alloys fabrication via spark plasma sintering using Co, Fe, Ni, Cr, and Ti binders // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2022. – V. 102. – Article number: 105725.

3. Buravlev I.Yu., Shichalin O.O., Papynov E.K., Golub A.V., Gridasova E.A., Buravleva A.A., Yagofarov V.Y., Dvornik M.I., Fedorets A.N., Reva V.P., Yudakov A.A., Sergienko V.I. WC–5TiC–10Co hard metal alloy fabrication via mechanochemical and SPS techniques // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2021. – V. 94. – Article number: 105385.

4. Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Portnyagin A.S., Dvornik M.I., Mikhailenko E.A., Golub A.V., Zakharenko A.M., Sukhorada A.E., Talskikh K.Yu., Buravleva A.A., Fedorets A.N., Glavinskaya V.O., Nomerovskiy A.D., Papynov E.K. SPS hard metal alloy WC-8Ni-8Fe fabrication based on mechanochemical synthetic tungsten carbide powder // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 816. – Article number: 152547.

5. Shichalin O.O., Sakhnevich V.N., Buravlev I.Yu., Lembikov A.O., Buravleva A.A., Azon S.A., Yarusova S.B., Danilova S.N., Fedorets A.N., Belov A.A., Papynov E.K. Synthesis of Ti-Cu Multiphase Alloy by Spark Plasma Sintering: Mechanical and Corrosion Properties // *Metals*. – 2022. – V. 12. – No. 7. – Article number: 1089.

В прочих изданиях:

6. Буравлева А.А., Шичалин О.О., Буравлев И.Ю., Папынов Е.К., Белов А.А. Сравнительное исследование твердых сплавов на основе WC, связанных с фазами

связующих Co, Fe, Ni, Cr и Ti, синтезированных методом искрового плазменного спекания // В книге: XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов конференции. Москва, – 2021. – С. 150.

7. Александрова Н.Ю., Шичалин О.О., Буравлев И.Ю., Буравлева А.А., Папынов Е.К. Получение сплава WC-8Ni-8Fe методами механохимического синтеза и искрового плазменного спекания // Материалы региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по естественным наукам, Владивосток, 11-22 мая 2020 г. – 391–393 с.

8. Буравлева А.А., Шичалин О.О., Александрова Н.Ю., Буравлев И.Ю., Папынов Е.К. Получение твердого сплава WC–5TiC–10Co ИПС-консолидацией механохимически синтезированных порошков WC и TiC // Материалы региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по естественным наукам, Владивосток, 11-22 мая 2020 г. – 397–399 с.