

На правах рукописи



ЗАЙЦЕВ Алексей Владимирович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОДИСПЕРСНЫХ WC-Co ПОРОШКОВ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ
ТЕХНОЛОГИИ ИХ СПЕКАНИЯ**

Специальность: 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Институт материаловедения Хабаровского научного центра
Дальневосточного отделения Российской академии наук»

Научный руководитель:

кандидат технических наук

Дворник Максим Иванович, старший научный сотрудник лаборатории композиционных материалов ФГБУН «ИМ ХНЦ ДВО РАН» (г. Хабаровск)

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор **Бетехтин Владимир Иванович**, главный научный сотрудник лаборатории физики прочности ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН» (г. Санкт-Петербург)

кандидат технических наук, доцент **Фармаковский Борис Владимирович**, ученый секретарь Института ГНЦ РФ ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» (г. Санкт-Петербург)

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» (г. Москва)

Защита состоится «09» июня 2016г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «СПбПУ» и на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан " " апреля 2016г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.229.03

кандидат технических наук



Климова О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Твердые сплавы благодаря сочетанию высокой твердости и прочности были и остаются самым распространенным инструментальным материалом, применяемым для обработки металлов резанием, штамповки, деревообработки и т.д. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к субмикронным (СМ), ультрамелкозернистым (УМЗ) и наноструктурным (НС) твердым сплавам, благодаря их превосходным эксплуатационным характеристикам. Одной из проблем, возникающих при создании высокопрочных СМ твердых сплавов, является получение ультрамелкодисперсных и наноструктурных порошков исходных компонентов определенного химического и гранулометрического состава. Известные способы получения порошков ультра-нанометрового диапазона (сушка распылением, плазмохимический синтез) сложны и дорогостоящи. Методы измельчения порошков в барабанных мельницах вследствие их малой энергонапряженности не позволяют получать наноразмерные порошки, кроме того, образующиеся порошки отличаются полидисперсностью. Одним из простых способов решения проблемы может быть применение метода седиментации, дающего возможность селективно извлекать монодисперсную субмикронную фракцию из порошков мелкого помола. В последнее время появилось большое количество работ, посвященных получению нанодисперсных порошков высокоэнергетическим механическим измельчением в планетарной шаровой мельнице. В большинстве таких работ отсутствует модель процесса измельчения, либо используется модель, основанная на экспериментальных константах, что затрудняет понимание и оптимизацию процесса измельчения.

Важнейшей характеристикой твердых сплавов, которая определяет их область применения, является прочность на изгиб, которая согласно общепринятым теориям (Креймера, Герланда и Чжиган Зак Фан) уменьшается с уменьшением размера карбидного зерна. Однако, как показали исследования и опыт производителей - прочности на изгиб СМ и УМЗ твердых сплавов не укладываются в зависимость от содержания кобальта, твердости и других характеристик сплава из-за большого разброса значений. Причиной такого разброса является влияние дефектов (пор, включений η -фазы и др.), уменьшение концентрации которых является важнейшей задачей для СМ УМЗ и НС твердых сплавов. В тоже время вследствие высокой удельной поверхности исходных нанодисперсных WC-Co порошков происходит их поверхностное окисление, что в процессе спекания приводит к формированию η -фазы и увеличению пористости. Путем восполнения недостатка углерода в процессе жидкофазного спекания можно уменьшить содержание η -фазы, объем пор и соответственно повысить прочность на изгиб получаемых сплавов.

Противоречивые данные об износостойкости СМ и УМЗ твердых сплавов по сравнению со стандартными сплавами в различных условиях затрудняют определение их области применения. В частности не решен вопрос об

износостойкости СМ сплавов в сравнении со стандартными твердыми сплавами при абразивном износе и сухом трении под малой нагрузкой (менее 0,1 Н).

Таким образом, улучшение технологии создания конкурентоспособных твердых сплавов с повышенными физико-механическими свойствами, является актуальной задачей на сегодняшний день.

Целью работы является физико-химический анализ процесса формирования структуры нанодисперсных WC-Co порошков при высокоэнергетическом измельчении и совершенствование технологии их спекания для создания прочного и износостойкого твердого сплава.

Для реализации поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение гранулометрического состава фракции порошка, выделяемой из жидкости в результате седиментации исходного мелкодисперсного порошка WC, для оценки возможности выделения субмикронной фракции.
2. Определение кинетических зависимостей роста удельных поверхностей структурных единиц WC-Co порошка в процессе измельчения в планетарной шаровой мельнице до наноструктурного состояния и оценка количества энергии, запасаемой в образующихся поверхностях.
3. Разработка методики восполнения углерода в процессе традиционного спекания и создание образцов субмикронного твердого сплава, обладающих сочетанием повышенной прочности, твердости, износостойкости.
4. Определение влияния содержания η -фазы на прочность при поперечном изгибе субмикронных твердых сплавов.
5. Сравнительные исследования износостойкости при микроабразивном износе и сухом трении образцов созданного субмикронного твердого сплава с одно-, двух-, трехкарбидными аналогами.

Научная новизна:

1. Проведено комплексное исследование кинетики измельчения WC-Co порошка в планетарной шаровой мельнице на различных структурных уровнях: агломерат, частица, фаза, кристаллит – до наноструктурного состояния. Определены скорости роста площади поверхностей WC, Co, WC/WC и WC/Co и рассчитано количество энергии, запасаемой в этих поверхностях. Показано, что рост площади поверхностей частиц (WC, Co) и границ раздела WC/WC замедляется в процессе измельчения, в то время как рост площади поверхности WC/Co остается линейным.

2. Показано, что в процессе жидкофазного спекания нанодисперсного порошка WC-8Co-1Cr₃C₂, подвергнутого воздействию воздуха в процессе создания и хранения, происходит уменьшение содержания углерода с 5,6 до 5,25 масс.%, что приводит к появлению η -фазы объемом 6,5%, увеличению пористости до 2,1% и снижению прочности сплава до 880 МПа. Разработанная методика управляемого восполнения недостатка углерода в среде монооксида углерода при температуре 700°C с последующей гомогенизирующей выдержкой позволяет избавиться от η -фазы и снизить пористость сплава.

3. Экспериментально установлено, что механизм износа сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ при сухом трении заключается в послойном удалении зерен WC, в то время как износ промышленных однокарбидных (BK10XOM, BK8) и многокарбидных твердых сплавов (T15K6, GT20A) происходит преимущественно за счет пластической деформации и хрупкого разрушения отдельных зерен из-за пониженных значений микротвердости или трещиностойкости.

Практическая значимость. Предложена технологическая схема получения субмикронного твердого сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ с минимальным содержанием пор, η-фазы, свободного углерода, обладающего повышенными значениями прочности (1640±108 МПа), твердости (HRA 90,5±0,5, HV50 1490±20) и износостойкости при микроабразивном износе и сухом трении. Оценена эффективность измельчения вольфрамокобальтовых порошков до наноструктурного состояния. Показана возможность выделения субмикронной фракции из порошков WC методом седиментации в технически приемлемых условиях.

Результаты диссертационной работы внедрены в процесс разработки инструментальных материалов филиалом ООО «ТехКомплект», г. Комсомольск-на-Амуре.

Решение поставленных в работе задач и полученные результаты содержат научно обоснованные положения по получению субмикронных твердых сплавов с повышенными свойствами традиционными методами порошковой металлургии и могут быть востребованы предприятиями, занимающимися изготовлением твердых сплавов.

Положения выносимые на защиту:

1. Условия получения нанодисперсного порошка WC и субмикронного твердого сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ на его основе с повышенными значениями прочности, твердости и износостойкости.
2. Результаты исследования возможности выделения субмикронной фракции из мелкодисперсного порошка WC методом седиментации.
3. Кинетические зависимости роста поверхностей частиц, зерен и фаз, происходящих в порошках при измельчении в планетарной шаровой мельнице.
4. Результаты экспериментальных исследований фазового состава и прочности на изгиб при использовании стадии восполнения недостатка углерода в процессе спекания субмикронного твердого сплава.
5. Результаты исследования износостойкости при микроабразивном износе и сухом трении субмикронного твердого сплава WC-8Co-1Cr₃C₂.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций обеспечивается применением современных методов исследования структуры и свойств материалов, использованием методик и оборудования, аттестованных государственной и международной службами стандартизации и метрологии.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и были обсуждены на: XII межрегиональной конференции молодых ученых «Физика полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов», г. Владивосток, 2009 г.; VIII региональной научной конференции «Физика: Фундаментальные и прикладные исследования, образование», г. Благовещенск, 2009 г.; X всероссийской молодежной школе-семинаре по проблемам физике конденсированного состояния вещества, г. Екатеринбург, 2009 г.; XXI международной инновационно ориентированной конференции молодых ученых и студентов по современным проблемам машиноведения, г. Москва, 2009 г.; международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Создание новых материалов для эксплуатации в экстремальных условиях», г. Якутск, 2009 г.; Международной научно-технической конференции «Современное материаловедение и нанотехнологии», г. Комсомольск-на-Амуре, 2010 г.; Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии», Санкт-Петербург, 2011 г.; Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов», Санкт-Петербург, 2012 г.; Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения», Волгоград 2014 г.; Международной научно-технической конференции «Проблемы и достижения в инновационных материалах и технологиях машиностроения»: Комсомольск-на-Амуре 2015 г.

Работа выполнена в рамках фундаментальных исследований по темам: «Физико-химические и технологические основы получения ультра- и наноструктурных порошков на основе тугоплавких соединений и объемных материалов из них» (2009–2011 гг., № гос. регистрации 01 2 00 950862); «Разработка и получение сплавов, композиционных материалов и покрытий на основе вольфрама, титана, алюминия, никеля с ультрадисперсной и наноструктурой» (2012-2014 гг., № гос. регистрации 01 2 01253510); по Программе Президиума РАН «Научные основы получения порошковых и объемных наноструктурных материалов из тугоплавких соединений и исследование их свойств» (09-I-П18-01), грантам ДВО РАН «Разработка физико-химических и технологических основ получения ультрадисперсных порошков твердых сплавов методами диспергирования и получение изделий из них с повышенными свойствами» (09-III-A04-092), «Исследование свойств твердых сплавов, полученных из ультрадисперсной и среднedisперсной фракции вольфрамкобальтового порошка» (09-III-B-04-105), «Зависимость прочности субмикронных и ультрамелкозернистых твердых сплавов от размеров критических дефектов» (11-III-B-04-045), в рамках соглашения № 9.251.2014/К, код проекта 251.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 22 научных работы, из них 8 в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК РФ.

Личный вклад автора состоит в участии при разработке планов и проведении исследований по получению порошков субмикронного и нанометрового диапазона, созданию субмикронного твердого сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ с улучшенными механическими свойствами. Автор непосредственно

участвовал в анализе и интерпретации результатов, а также написании научных публикаций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 140 наименований, содержит 123 страницы печатного текста, включая 14 таблиц и 54 рисунка.

Автор выражает **благодарность** д.т.н., профессору А.Д. Верхотурову, д.т.н. Т.Б. Ершовой сотрудникам ФГБУН ИМ ХНЦ ДВО РАН, оказавшим помощь при выполнении диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определена цель исследований, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе выполнен обзор и критический анализ литературных данных по получению и свойствам субмикронных и ультрамелкозернистых твердых сплавов. Рассмотрены достоинства и недостатки методов получения субмикронных и наноструктурных исходных порошковых компонентов твердых сплавов. Представлен обзор работ посвященных получению нанодисперсного WC-Co порошка измельчением. Показана ограниченность измельчения в барабанных мельницах. Отмечено, что в работах посвященных высокоэнергетическому измельчению отсутствует комплексный анализ процессов формирования поверхностей зерен, фаз и кристаллитов WC. Показано, что высокие механические характеристики вольфрамокобальтовых твердых сплавов достигаются лишь при определенном составе и структуре исходных порошков (WC-Co) и отсутствии дефектов в спеченном твердом сплаве. Показано, что работы посвященные сравнительному анализу стойкости СМ и УМЗ сплавов при износе имеют противоречивые данные.

Сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе даны характеристики исходных веществ и методики исследований.

Методика седиментации. Разделение на фракции осебодукрупнодисперсного (10 мкм) и мелкодисперсного (1,3 мкм) порошков карбида вольфрама методом седиментации проводилось в 95% этиловом спирте и дистиллированной воде при концентрациях 100 г/л и 12,5 г/л. *Методика измельчения.* Высокоэнергетическое измельчение дробленного твердого сплава осуществлялось в планетарной шаровой мельнице РМ400 при 250 оборотах в минуту. Для исследования удельной поверхности зерен WC из измельченного порошка удалялась кобальтовая связка 15% раствором HCl. *Методика спекания.* Исходный порошок WC измельчали 160 минут при 250 оборотах в минуту до среднего размера частиц около 90 нм. Гранулирование прессование осуществлялось по стандартной технологии. Спекание компактных образцов осуществлялось в вакуумной трубчатой печи Carbolite STF с системой контроля атмосферы при спекании. *Методики исследования структуры и свойств.* Исследования микроструктуры и микромеханических свойств, идентификацию фазового, химического составов исходных и конечных продуктов, гранулометрический состав порошков проводили методами, оптической

(МИМ-10), электронной растровой (EVO 40) микроскопии, рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-7), спектральным анализом (RONTEC), методами газовой адсорбции (Сорби № 4.1.), лазерной дифрактометрии (Analisette 22). Измерения прочности на изгиб (ИП-250М), твердости HRA (TK2M), твердости HV₅₀ (HVS-50), микротвердости (ПМТ-3М) проводили по стандартным методикам. Измерения износостойкости проводили на приборе Calotest CSM по схеме шар-плоскость согласно методике Кусано. Трещиностойкость определяли методом Палмквиста по стандартной методике (ИСО 28079).

В третьей главе рассмотрены эмпирические и теоретические зависимости получения ультра- и наноструктурных WC-Co порошков методами седиментации и высокоэнергетического механического диспергирования.

С использованием метода седиментации была произведена попытка выделения субмикронных ($d_{cp}=0,8$ мкм) и более мелких фракций частиц карбида вольфрама из порошков со средним размером частиц в 1,3 мкм и 10,6 мкм. В процессе седиментации измеряли объемную концентрацию, средний диаметр частиц сохраняющихся в жидкости. Исследования показали, что методом седиментации в этиловом спирте возможно выделить субмикронную фракцию из мелкодисперсного порошка карбида вольфрама при исходной концентрации 12,5 г/л. (рис. 1 а,б).

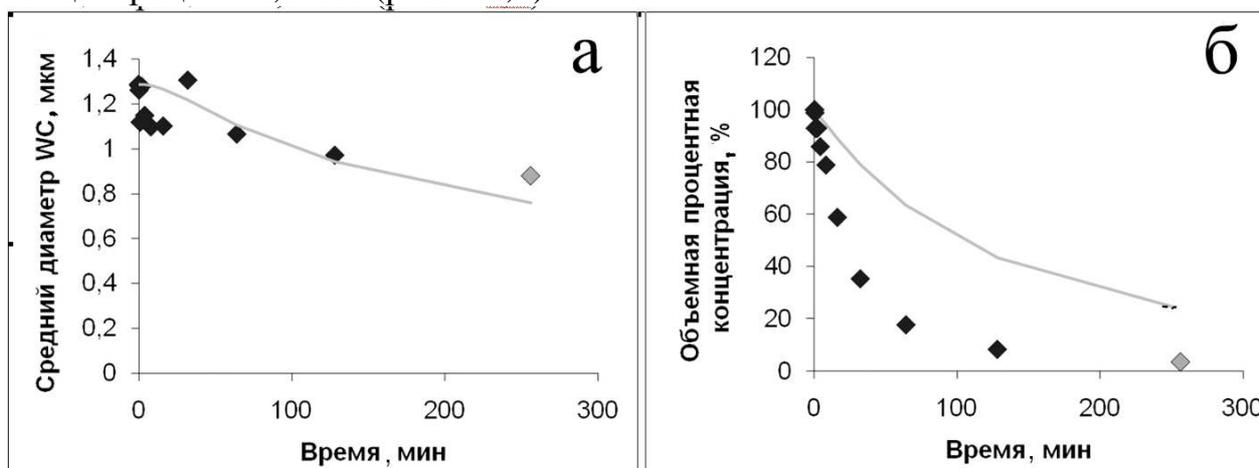


Рис. 1. Средний диаметр (а) и объемная концентрация частиц (б) в зависимости от продолжительности седиментации. Точки – экспериментальные данные. Сплошная линия – теоретическая зависимость рассчитанная на основе закона Стокса с учетом логарифмически нормального распределения частиц по размерам исходного порошка.

Изменения объемной концентрации и среднего диаметра частиц мелкодисперсного порошка значительно отклоняются от закономерностей, основанных на законе Стокса и логнормального распределения частиц по размерам исходного порошка из-за влияния процесса агломерации.

На следующем этапе исследования изучалась кинетика роста удельных поверхностей различных структурных уровней модельного WC-Co порошка в процессе высокоэнергетического измельчения (рис. 2).

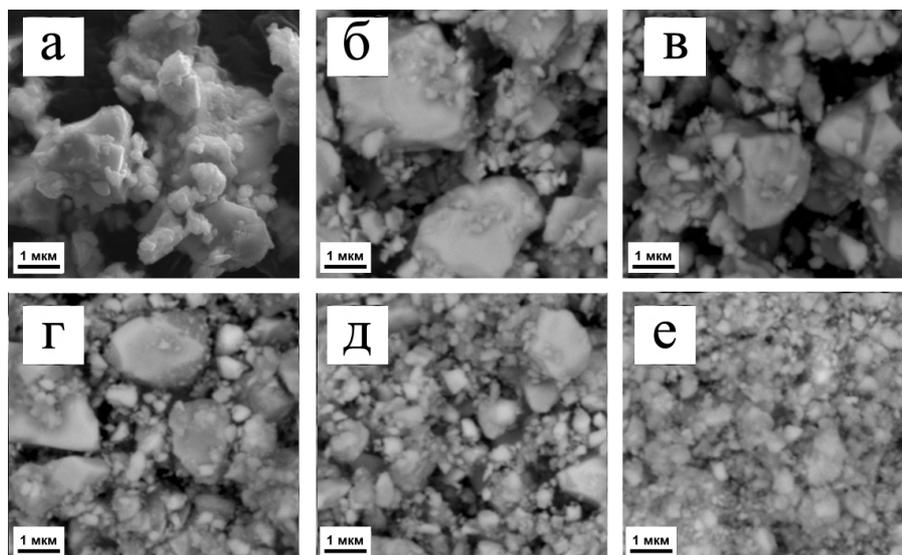


Рис. 2. СЭМ-изображения WC-Co порошка после измельчения в течение: а - 10 мин; б - 20 мин; в - 40 мин; г - 80 мин; д - 160 мин; е - 320 мин.

Энергия мельницы расходуется на увеличение внешних удельных поверхностей WC-Co частиц, а также внутренних поверхностей границ раздела WC/Co и WC/WC. Можно выделить следующие структурные элементы строения порошкового материала: агломерат, частица, фаза, кристаллит (рис. 3). По данным рентгеноспектрального микроанализа WC-Co порошков концентрация кобальта в процессе измельчения не меняется. Доли площади удельных поверхностей WC и Co остаются пропорциональными их объемным долям. Исходя из этого сделано предположение, что внешняя удельная поверхность карбида вольфрама (S_{WC}) приблизительно равна произведению удельной поверхности вольфрамкобальтового порошка (S_{WC+Co}) на его объемную долю (v_{WC}): Площади удельных поверхностей границ раздела WC/Co и WC/WC рассчитаны на основе полученных экспериментальных данных удельной поверхности фазы WC, кристаллитов WC и внешних удельных поверхностей WC-Co частиц согласно уравнениям (1),(2)



Рис. 3. Структурные элементы строения WC-Co порошкового материала.

$$S_{WC/Co} = S_{WC-фазы} \cdot v_{WC} - S_{WC} \quad (1)$$

$$S_{WC/WC} = S_{WC-кристаллит} \cdot v_{WC} - S_{WC} - S_{WC/Co}, \quad (2)$$

где $S_{WC-фазы}$ – удельная площадь поверхности фазы WC, измеренная методом БЭТ после растворения кобальта в соляной кислоте; $S_{WC-кристаллит}$ – удельная

площадь поверхности кристаллитов WC, рассчитанная по формуле Стокса-Вильсона на основе дифрактограмм измельченных порошков.

Площадь удельной поверхности измельченных WC-Co порошков по результатам оптических измерений в 9 раз превышает значения, определенные методом БЭТ (рис. 4а), что обусловлено формированием агломератов, диаметр которых при оптических измерениях принимается за диаметр частиц. Во время измельчения площадь удельной поверхности WC-Co частиц растет линейно до $45 \times 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$, а затем ее рост замедляется, и площадь достигает предельного значения $S_{\text{WC+Co}}^{\text{lim}} = 79 \times 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$ в результате наступления равенства между скоростями размола и коалесценции. Удельная поверхность границ раздела WC/WC вначале растет линейно со скоростью $67 \cdot 10^3 \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$, затем скорость роста постепенно уменьшается из-за ускорения коалесценции и упрочнения структурных элементов порошка, стремясь к предельному значению $645 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$ (рис. 4б).

Согласно экспериментальным данным поверхность раздела WC/Co линейно возрастает со скоростью $4.8 \cdot 10^3 \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$ без заметного замедления во всем исследуемом диапазоне времени измельчения.

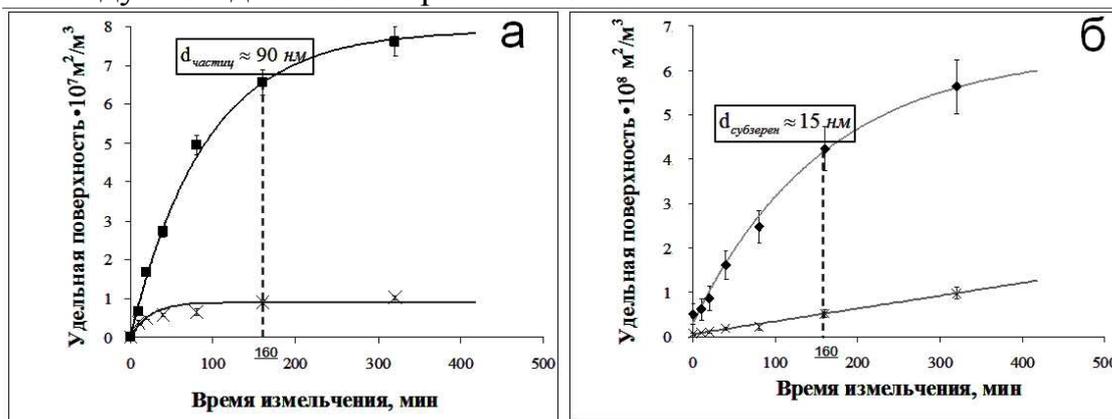


Рис. 4. Влияние продолжительности измельчения на площади удельных поверхностей: а – агломератов WC-Co частиц (×) по результатам оптических измерений и WC-Co частиц (■) измеренных методом БЭТ; б – границ раздела WC/Co (×) и WC/WC (◆), рассчитанные по формулам (1) и (2).

Отсутствие замедления показывает, что в процессе измельчения не происходит коалесценция кристаллитов WC через кобальтовую связку. На основе известных значений поверхностных энергий было оценено количество запасенной в данных поверхностях энергии на линейных участках кинетических зависимостей измельчения (рис. 4). Установлено, что в поверхностях WC-Co частиц запасается около 70% в поверхности границы раздела WC/WC около 25% в поверхности границы раздела WC/Co около 5% энергии от общей полезной энергии, затраченной на измельчение WC-Co порошка. На основе полученных данных выбрано эффективное время измельчения (160 минут) исходного WC-Co порошка, который использовался для изготовления субмикронного твердого сплава состава WC-8Co-1Cr₃C₂.

В четвертой главе разработана методика корректировки химического состава в процессе традиционного спекания, заключающаяся в восполнении

недостатка углерода образцов, изучены фазовые и структурные превращения в процессе спекания.

Для проведения исследований было изготовлено три партии образцов, отличающихся наличием и продолжительностью стадий восполнения недостатка углерода (Таблица 1). Вследствие высокой удельной поверхности субмикронных, ультрамелкозернистых, наноструктурных исходных порошков твердых сплавов происходит их поверхностное окисление. На начальных стадиях спекания происходит обезуглероживание частиц карбида вольфрама в результате восстановления образовавшихся оксидов углеродом карбида вольфрама по следующим схемам:



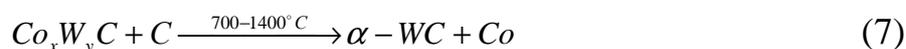
В результате анализа на углерод спеченных образцов партии №1, полученной без восполнения недостатка углерода, установлено, что содержание углерода снизилось до 5,25%, что соответствует недостатку 0,35% (0,41 г для партии образцов). Это подтверждает наличие процессов окисления и потери углерода в образцах при спекании. На завершающей стадии спекания образцов наноструктурного порошка WC-8Co-1Cr₃C₂ с недостатком углерода по традиционной технологии (Таблица 1, партия № 1) происходит формирование сложных карбидов общей формулы Co_xW_yC (η-фаза) по реакции



Таблица 1. Условия спекания образцов твердых сплавов

№ Партии образцов	Время выдержки в потоке СО, мин	Время гомогенизирующей выдержки, мин	Время вытеснения газов СО+СО ₂ аргоном, мин
1	-	-	-
2	60	-	30
3	30	30	30

Именно высокая хрупкость η-фазы (рис. 5а) приводит к резкому снижению прочности на изгиб твердого сплава 880±314 МПа. Для избавления от η – фазы в процессе спекания проводилось восполнение недостатка углерода в спекаемых образцах, с использованием восстановительного газа СО. Выделяющийся вследствие разложения СО на поверхности образцов свободный углерод диффундирует внутрь превращая фазу Co_xW_yC в фазы WC и Co согласно следующим реакциям:



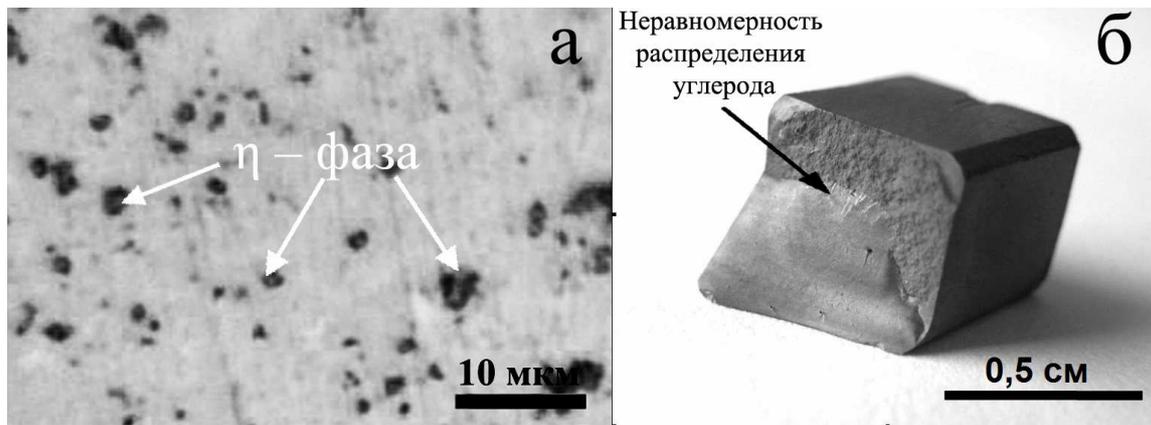


Рис. 5. Распределение включений η – фазы в образце партии № 1(а); макроструктура излома образца партии № 2 (б).

Интенсивное выделение углерода на поверхности и замедленная газовая диффузия CO внутрь образца приводит к неравномерному распределению углерода по его объему (рис. 5б). Для образцов, полученных в условиях восполнения недостатка углерода (Таблица 1, партия № 2, добавлено 0,6 г), характерно отсутствие η – фазы и повышенное содержание свободного углерода. Для снижения неоднородности распределения углерода при спекании образцов (Таблица 1, партии № 3) использовалась гомогенизирующая выдержка в течение 30 минут при 700°C в атмосфере монооксида углерода. Количество добавленного углерода в процессе спекания рассчитывалось на основе показаний расходомера и газоанализатора Кедр-М по выражению (8):

$$m_C(t) = \frac{Ar_C \cdot \int_0^t \frac{C_{CO_2}}{C_{CO_2} + 1} \cdot v_{CO(Ar)} dt}{V_{н.у.}} \quad (8)$$

где C_{CO_2} – объемная доля CO₂; $v_{CO(Ar)}$ – скорость подачи газа CO (Ar); Ar_C – атомная масса углерода; $V_{н.у.}$ – молярный объем при н.у.

В пятой главе представлены результаты исследований физико-механических свойств полученных образцов субмикронных твердых сплавов (Таблица 2).

Таблица 2. Свойства полученных партий образцов субмикронного сплава WC-8Co-1Cr₃C₂

№ Партии	Максимальный размер пор в изломе, мкм	Объемная доля свободного углерода, %	Объемная доля η- фазы, %	Прочность на изгиб, МПа	Твердость, HRA	Твердость HV50, кгс/мм ²	Микротвердость, ГПа	Средний размер зерен, мкм	Пористость, %
1	32	-	6,5±0,5	880 ±314	88,8±1,6	1250±10	15,5 ±0,8	0,7±0,1	2,1±0,1
2	21	2,0±0,5	-	1580 ±129	89,7±0,3	1350±20	16,3 ±1,0	0,8±0,1	2,0±0,5
3	20	<0,5	<0,5	1640 ±108	90,5±0,5	1490±10	17,3 ±0,2	0,8±0,1	1,4±0,1

Установлено, что наилучшим сочетанием прочности на изгиб, твердости (HRA) и микротвердости обладают твердые сплавы партии № 3, полученные в процессе традиционного жидкофазного спекания с восполнением недостатка углерода и гомогенизирующей выдержкой.

На основе общепринятых уравнений, связывающих параметры микроструктуры (средний размер зерна WC, смежность, толщина кобальтовой прослойки, полудлина дефекта, объемные доли фаз WC и Co) с механическими константами компонентов твердого сплава (трещиностойкость, твердость, модуль упругости) использована модель прочности субмикронных, ультрамелкозернистых и наноструктурных твердых сплавов, которая описывает зависимость максимальных растягивающих напряжений (σ_b) от размера критического дефекта

$$\sigma_a = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi a}} \quad (9)$$

где a – полудлина дефекта, K_{IC} – коэффициент интенсивности напряжений принятый в работе равным трещиностойкости твердого сплава, которая представлена как эмпирическая функция средней длины кобальтовой прослойки на основе литературных данных.

Согласно уравнению (9), повышение прочности за счет восполнения недостатка углерода в процессе традиционного жидкофазного спекания соответствует уменьшению размера критического дефекта со ≈ 100 мкм. (партия № 1) до ≈ 25 мкм. (партия №3). (Таблица 3).

Таблица 3. Сопоставление значений прочности экспериментальных сплавов

Сплавы	Химический состав, масс %		Прочность на изгиб, МПа	Микро-твердость, HV ₅₀ , ГПа	Твердость, HRA	Средний размер зерна WC, мкм	Пористость, %	Содержание η-фазы, об. %
	Содержание Co	Ингибиторы роста зерна						
Партия № 1	8	1 Cr ₃ C ₂	880 ±314	15,5 ±0,8	88,8±1,6	0,7±0,1	2,1±0,1	6,5±0,5
Партия №2	8	1 Cr ₃ C ₂	1580 ±129	16,3 ±1,0	89,7±0,3	0,8±0,1	2,0±0,5	-
Партия №3	8	1 Cr ₃ C ₂	1640 ±108	17,3 ±0,2	90,5±0,1	0,8±0,1	1,4±0,1	<0,5
ВК6ОМ ГОСТ 3882-74	6	-	1270	-	90,5	~1	<1	Допускается только по границам зерен
ВК8 ГОСТ 3882-74	8	-	1666	-	88,0	~1	<1	
ВК10ХОМ ГОСТ 3882-74	10	0,8 Cr ₃ C ₂	1470	-	89,0	~1	<1	

С целью определения границ области применения полученного в работе субмикронного твердого сплава WC-8Co-Cr₃C₂ (аналог сплавов партии № 3) проведены исследования по стойкости при сухом трении и микроабразивном износе в сравнении с промышленными сплавами. (Таблица 4).

Таблица 4. Характеристики полученного твердого сплава и аналогов.

Наименование твердого сплава	Химический состав, % масс					Твердость (HV50), кгс/мм ²	Микро- твердость HV _{50г} , ГПа	Трещино- стойкость, МПа√м	Средний размер зерен WC (γ фазы), мкм
	WC	Co	Cr ₃ C ₂	TiC	TaC				
WC-8Co- 1Cr ₃ C ₂	91	8	1	-	-	1490±20	16,8±0,5	11,6±2,6	0,66
BK10XOM	89,2	10	0,8	-	-	1260±20	14,1±0,7	19,0±5,2	0,83
BK8	92	8	-	-	-	1340±10	13,6±0,6	22,4±2,4	1,61
T15K6	79	6	-	15	-	1600±20	19,6±0,8	7,4±0,9	0,84(0,78)
GT20A	79,3	8	-	8,7	4	1560±10	16,8±0,6	10,5±0,6	0,84(0,84)

При сухом трении поверхность износа субмикронного сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ превращается в гладкую поверхность (рис. 6а), состоящую из карбида вольфрама без видимых дефектов и граней кристаллов, в которой имеются небольшие углубления, оставшиеся от удаленных прослоек кобальта. В отличие от сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ в зернах промышленных однокарбидных сплавов (BK8, BK10XOM) после сухого трения заметны следы пластической деформации зерен WC. При микроабразивном износе в сплаве WC-8Co-1Cr₃C₂ как и в других однокарбидных сплавах (BK8, BK10XOM) появляются углубления после удаления отдельных зерен (рис. 6б).

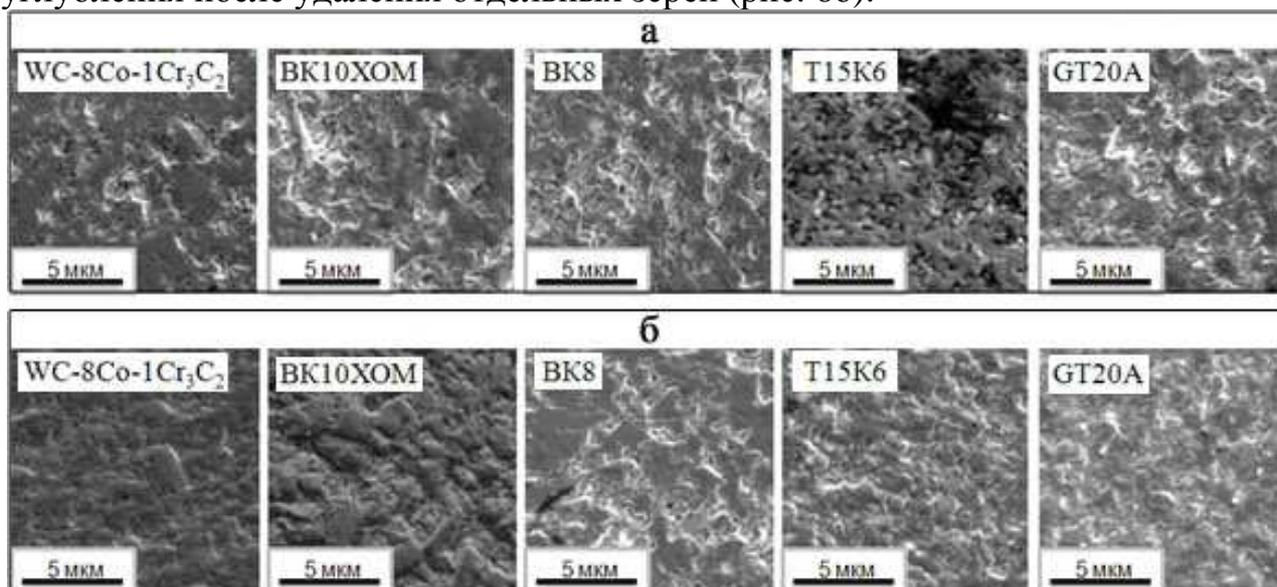


Рис. 6. Микрофотографии поверхности износа образцов полученные во вторичных электронах после сухого трения (а) и микроабразивного износа (б).

В свою очередь поверхности износа двух и трех карбидных сплавов (Т15К6 и GT20А) как после сухого трения, так и после микроабразивного износа представляют собой результат хрупкого разрушения (рис. 6а,б) без видимой деформации отдельных зерен, что связано с пониженной трещиностойкостью (Таблица 4).

По данным рентгеноспектрального анализа элементного состава наименьшее количество кислорода, который проникает в сплавы в процессе механического воздействия при сухом трении и микроабразивном износе, обнаружено в субмикронном сплаве WC-8Co-1Cr₃C₂, что косвенно говорит о наименьшей глубине механического воздействия. Содержание кобальта после обоих видов износа у всех исследуемых сплавов уменьшилось, вследствие низкой микротвердости кобальта по сравнению с микротвердостью карбидного каркаса. Уменьшение содержания кобальта приводит к увеличению содержания карбидов и, соответственно, увеличению содержания углерода. Уменьшение содержания кобальта в поверхностном слое образцов твердых сплавов и соответствующее увеличение прироста углерода убывает при увеличении микротвердости.

В результате повышения микротвердости, износостойкость однокарбидных сплавов при всех видах износа линейно возрастает за счет затруднения пластической деформации карбидных зерен и достигает максимума у субмикронного сплава WC-8Co-1Cr₃C₂. Несмотря на высокие значения микротвердости двухкарбидного и трехкарбидного сплавов их износостойкость ниже, чем у однокарбидных твердых сплавов из-за высокой скорости удаления материала при хрупком разрушении (рис. 7а). В результате при сухом трении субмикронный твердый сплав WC-8Co-1Cr₃C₂ превосходит в 1,5-7,7 раза по износостойкости промышленные твердые сплавы за счет послойного разрушения зерен WC, обеспеченного сочетанием малого размера зерен, высокой микротвердостью и повышенной трещиностойкостью. При микроабразивном износе у всех сплавов проявляется хрупкий характер разрушения поверхности, поэтому превосходство в стойкости субмикронного сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ над всеми представленными аналогами уменьшается до 1,8-2,8 раза (рис. 7б).

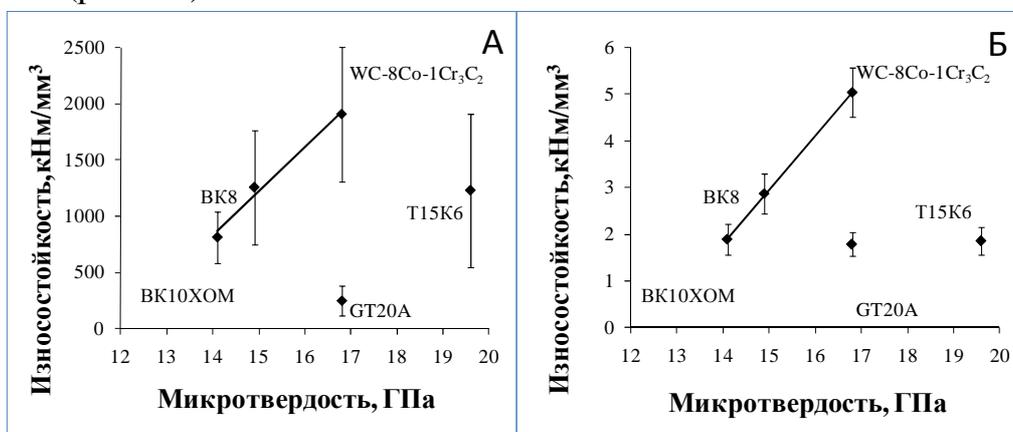


Рис. 7. Износостойкость исследованных твердых сплавов при сухом трении (а) и при микроабразивном износе (б).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. В результате физико-химического анализа установлены кинетические зависимости формирования нанодисперсных WC-Co частиц, фаз WC и зерен WC. Показано, что введение дополнительной выдержки для восполнения недостатка углерода в технологию спекания нанодисперсного порошка WC-8Co-1Cr₃C₂, подвергнутого обезуглероживанию на стадии получения и хранения, позволяет восстановить фазовый состав до стехиометрического (WC+Co) и повысить прочность сплава. Благодаря высокой дисперсности зерен WC, полученной при измельчении и частично сохранный при спекании (средний размер зерна - 0,8 мкм), полученный сплав превосходит ближайшие аналоги (BK8, BK10XOM) по прочности и твердости, что обеспечивает значительное превосходство в износостойкости при абразивном износе и сухом трении при малых нагрузках (0,07Н).

2. Определены эффективные условия седиментационного выделения субмикронной монодисперсной фракции порошка карбида вольфрама. Показано, что при небольших концентрациях (12,5 г/л) мелкодисперсного (1,3 мкм) карбида вольфрама в этиловом спирте возможно частичное выделение мелкодисперсных и субмикронных ($d_{WC} = 0,8$ мкм) фракций. Разделение крупнодисперсного (10 мкм) порошка, а также мелкодисперсного порошка с повышенной концентрацией до 100 г/л в этих же условиях невозможно из-за агломерации, которая вызывает неконтролируемое выпадение в осадок разделяемых фракций порошка.

3. Исследована кинетика измельчения WC-Co порошков до наноструктурного состояния на различных структурных уровнях. Показано, что площадь границы раздела WC/Co увеличивается во время измельчения с постоянной скоростью, а рост удельных площадей внешней поверхности WC-Co частиц и границы раздела WC/WC замедляется за счет коалесценции и упрочнения. Определены предельные значения, к которым стремятся удельные поверхности. Установлено, что только 0,3% механической энергии, затраченной на движение размольных тел в планетарной мельнице, накапливается в виде поверхностей частиц, фаз и зерен. Большая часть этой энергии (70%) запасается во внешней поверхности WC-Co частиц, а остальная – в границах раздела WC/ WC и WC/Co.

4. Установлено, что окисление и потеря углерода в процессе создания, хранения и спекания нанодисперсных WC-Co порошков приводит к снижению концентрации углерода с 5,6 до 5,25 масс.% и образованию сложных карбидов вольфрамокобальта W_xCo_yC (η -фазы). Разработана методика контролируемого восполнения недостатка углерода, заключающаяся в пропуске монооксида углерода в процессе спекания сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ при 700°C в среде с последующей изотермической выдержкой для выравнивания химического состава по объему материала. Показано, что восполнение недостатка углерода и снижение содержания η -фазы с 6,5±0,5 об.% до 0 в процессе спекания субмикронного твердого сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ со средним размером зерна \approx 0,8 мкм приводит к повышению прочности на изгиб с 880 до 1640 МПа и твердости с 88HRA до 90,5 HRA.

5. Установлено, что износ субмикронного твердого сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ при сухом трении и микроабразивном износе происходит преимущественно послойным удалением карбида вольфрама после удаления кобальтовой фазы из прослоек. Благодаря высокой микротвердости (16,8 ГПа) при износе субмикронного сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ при сухом трении не происходит пластического разрушения зерен WC, наблюдающееся у промышленных однокарбидных твердых сплавов (BK8 и BK10XOM). Повышенная трещиностойкость твердого сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ (11,6 МПа√м) затрудняет хрупкое разрушение, которое является основным механизмом износа двухкарбидного (T15K6) и трехкарбидного (GT20A) сплавов.

6. Определено, что субмикронный твердый сплав WC-8Co-1Cr₃C₂ при сухом трении превосходит в 1,5-7,7 раза по износостойкости промышленные твердые сплавы (BK10XOM, BK8, T15K6, GT20A), за счет повышенной микротвердости (16,8 ГПа) и приемлемой трещиностойкостью (11,6 МПа√м). При микроабразивном износе превосходство в стойкости над промышленными сплавами достигает 1,8-2,8 раза.

7. Применение метода седиментации в производстве позволило выделять из традиционно измельченных порошков субмикронную фракцию карбида вольфрама при минимальных затратах. Восполнение недостатка углерода при спекании отдельных партий твердого сплава позволило создать сплавы заявленной прочности и твердости из порошков с недостатком углерода в условиях производства сплавов на заводе ЗТС г. Комсомольск-на-Амуре.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Дворник, М.И. О возможности контролируемого разделения мелкодисперсного порошка карбида вольфрама на фракции методом седиментации / М.И. Дворник, А.В. Зайцев, Т.Б. Ершова // Химическая технология. 2011. № 5. С. 257-263.

2. Дворник М.И., Повышение прочности и твердости субмикронного твердого сплава WC-8% Co-1% Cr₃C₂ за счет «докарбидизации» в процессе спекания. / М.И. Дворник, А.В. Зайцев, Т.Б. Ершова // Вопросы материаловедения. 2011. № 4(68). С. 81-88.

3. Ершова Т.Б., Получение наноструктурированных вольфрамкобальтовых твердых сплавов повышенной прочности / М.И. Дворник, А.В. Зайцев, Т.Б. Ершова // Композиты и наноструктуры. 2011. № 2. С. 40-49.

4. Дворник М.И., Влияние дефектов на прочность субмикронного твердого сплава WC-8% Co-1% Cr₃C₂ / М.И. Дворник, А.В. Зайцев, Т.Б. Ершова // Материаловедение. 2012. № 3. С. 19-23.

5. Dvornik M.I., Influence of defects on strength and hardness of submicron WC-8Co-1Cr₃C₂ hard alloy / M.I. Dvornik, A.V. Zaytsev, E.A. Mikhailenko // Physics Procedia. 2012. vol. 23. P. 73-76.

6. Dvornik M.I., Research of surfaces and interfaces increasing during planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder / M.I. Dvornik, A.V. Zaytsev // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. vol. 36. P. 271-277.

7. Дворник М.И., Сравнительный анализ микроабразивной износостойкости традиционных твердых сплавов и субмикронного твердого сплава WC-8% Co-1% Cr₃C₂ / М.И. Дворник, Б.Я. Мокрицкий, А.В. Зайцев // Вопросы материаловедения 2015. № 1(81). С. 45-52.

8. Дворник М. И., Сравнительный анализ износостойкости субмикронного твердого сплава WC – 8 Co – 1 Cr₃C₂ и традиционных твердых сплавов при сухом трении / Дворник М. И., Зайцев А. В. // Перспективные материалы 2015. №5. С.34-42.

Материалы конференций:

9. Дворник М.И., Зайцев А.В. Коагуляция во время измельчения частиц WC-Co порошка // XII Межрегиональная конференция молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов: Тезисы докладов, Владивосток, 17-20 июня, 2009. С. 23-26.

10. Зайцев А.В., Дворник М.И., Корчевский В.В., Метлицкая Л.П. Закономерности измельчения вольфрамокобальтового порошка до наноструктурного состояния // VIII Региональная научная конференция «Физика: Фундаментальные и прикладные исследования, образование»: Тезисы докладов, Благовещенск, 10-12 сентября, 2009. С. 180-183.

11. Ершова Т.Б., Дворник М.И., Зайцев А.В., Бару Л.Л. Получение вольфрамокобальтовых порошков методами диспергирования и их свойства // VIII Региональная научная конференция «Физика: Фундаментальные и прикладные исследования, образование»: Тезисы докладов / Благовещенск, 10-12 сентября 2009. С.191-194.

12. Дворник М.И., Зайцев А.В. Роль процесса коалесценции при механическом измельчении нанодисперсного вольфрамокобальтового порошка (ВК6) // Материалы конференции «XII Международная Иновационно-ориентированная конференция молодых ученых и студентов по современным проблемам машиноведения» материалы конференции, Москва, 16 - 19 ноября, 2009. С. 92-93.

13. Дворник М.И., Зайцев А.В. Закономерности измельчения частиц WC-Co порошка до нанодисперсного состояния // Юбилейная X всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: Тезисы докладов, Екатеринбург, 2009. С. 231-232.

14. Зайцев А.В. Исследование закономерностей измельчения вольфрамокобальтового порошка (WC-6%Co) и свойств полученных из него ультрадисперсных твердых сплавов // Наука – Хабаровскому краю: Материалы XII краевого конкурса молодых ученых и аспирантов, Хабаровск, 19 января 2010. С. 31-41.

15. Дворник М.И., Зайцев А.В. Использование метода седиментации для разделения ультра- и мелкодисперсных порошков карбида вольфрама на узкие

фракции // Материалы международной научно-технической конференции «Современное материаловедение и нанотехнологии»: Тезисы докладов ТОМ 1, Комсомольск-на-Амуре, 27 - 30 ноября, 2010. С. 447-452.

16. Зайцев А.В., Дворник М.И. Исследование свойств твердосплавных образцов, спеченных из мелкодисперсных и ультраструктурных WC-Co порошков // IX Региональная научная конференция «Физика: Фундаментальные и прикладные исследования, образование»: Тезисы докладов, Хабаровск, 14-16 октября, 2010. С.121-123.

17. Ершова Т.Б. Дворник М.И., Зайцев А.В., Бару Л.Л. Получение порошковых и объемных наноструктурных материалов из вольфрамкобальтовых твердых сплавов и исследование их свойств //Труды Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии: Санкт-Петербург, 22-24 июня, 2011. С.90-91.

18. Дворник М.И., Зайцев А.В., Ершова Т.Б. Влияние критических дефектов на механические свойства субмикронного твердого сплава WC-8%Co-1% Cr₃C₂ // IV Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»: Тезисы докладов, Москва, 25-28 июня, 2011. С.314-316.

19. Dvornik M.I., Zaytsev A.V., Mikhailenko E.A. Influence of defects on strength and hardness of submicron WC-8Co-1Cr₃C₂ hard alloy // Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials., Vladivostok, 21-28 august, 2011. P. 210 – 211.

20. Ершова Т.Б., Дворник М.И., Зайцев А.В. Получение субмикронных твердых сплавов с повышенной твердостью и прочностью// Труды Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов»: Санкт-Петербург, 27-29 июня 2012. С.211-214.

21. Дворник М.И., Ершова Т.Б., Зайцев А.В. Сравнительное исследование износостойкости субмикронного твердого сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ и традиционных твердых сплавов в условиях сухого трения // Труды Международной научно-технической конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения»: Волгоград, 16-18 сентября 2014 г. с. 188-189.

22. Дворник М.И., Ершова Т.Б., Зайцев А.В. Микроабразивная износостойкость субмикронного твердого сплава WC-8Co-1Cr₃C₂ в сравнении с традиционными твердыми сплавами. // Труды Международной научно-технической конференции «Проблемы и достижения в инновационных материалах и технологиях машиностроения»: Комсомольск-на-Амуре, 12-16 мая 2015 г. с. 92-93.