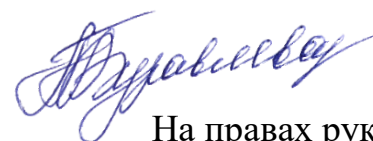


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования

ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



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)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
И.Ю. Буравлев

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ КАРБИДОВ.....	14
1.1 Общая характеристика твердых сплавов.....	14
1.2 Твердые сплавы на основе WC.....	15
1.3 Физикохимия, методы и способы спекания порошковых смесей твердых сплавов.....	26
Выводы по главе 1.....	45
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
2.1 Объекты исследования.....	48
2.2 Материалы.....	48
2.3 Методика высокоэнергетического механохимического синтеза карбидов WC и TiC.....	49
2.4 Методика механической активации.....	50
2.5 Искровое плазменное спекание.....	51
2.6 Методы исследования.....	53
ГЛАВА 3. ИЗГОТОВЛЕНИЕ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ МЕТОДАМИ МЕХАНОСИНТЕЗА/АКТИВАЦИИ.....	56
3.1 Высокотемпературный механохимический синтез WC.....	56
3.2 Механизм размола марочного порошка WC при механической активации.....	60
3.3 Механическая активация стартовых порошков смесевых композиций вольфрамовых сплавов с металлическим связующим.....	62
3.4 Механическая активация стартовых порошков смесевых композиций вольфрамовых сплавов с металлическим связующим с повышенной температурой плавления.....	68
3.5 Механическая активация стартовых порошков смесевых композиций титановольфрамовой и титанотанталовольфрамовые групп.....	71

Выводы по главе 3.....	78
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИПС ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ.....	82
4.1 ИПС смесевых композиций WC на основе металлических связующих	82
4.2 ИПС смесевых композиций WC на основе металлических связующих с повышенной температурой плавления	87
4.3 ИПС синтез твердых сплавов титановольфрамовой и титанотанталовольфрамовые групп	89
Выводы по главе 4.....	92
ГЛАВА 5. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ	94
5.1 Структурные особенности твердых сплавов WC на основе металлических связующих.....	94
5.2 Структурные особенности твердых сплавов WC на основе металлических связующих с повышенной температурой плавления	113
5.3 Структурные особенности твердых сплавов титановольфрамовой и титанотанталовольфрамовые групп	117
Выводы по главе 5.....	125
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	129
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	131
ПРИЛОЖЕНИЕ. АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ.....	152

Список сокращений и условных обозначений

ВИН	– высокочастотный индукционный нагрев
ВМС	– высокоэнергетический механохимический синтез
ВЭС	– высокоэнтропийный сплав
ГИП	– горячее изостатическое прессование
ГП	– горячее прессование
ГТ	– гидротермальные [условия]
ИПС	– искровое плазменное спекание
МА	– механическая активация
ПВА	– паравольфрамат аммония
ПММА	– полиметилметакрилат
Р-ИПС	– реакционное искровое плазменное спекание
РФА	– рентгенофазовый анализ
РЭМ	– растровая электронная микроскопия
СВС	– самораспространяющий высокотемпературный синтез
ТС	– твердый сплав
ЭДС	– энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

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 °C/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.

Цель диссертационной 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**:

1. 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.

2. 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.

3. Установить механизм и динамику консолидации порошковых смесей при ИПС, определить количество стадий процесса, температуру начала интенсификации и температурные диапазоны активного уплотнения.

4. 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.

5. 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

1. 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.

2. 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.

3. 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

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, \varnothing шаров 12–14 мм, время задержки реакции 426 сек.) для получения полидисперсного порошка монокарбида WC из полимерсодержащей шихты $\text{WO}_3\text{-Mg-C}_{(\text{сажа})}\text{-ПММА}$ 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 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.

Достоверность полученных 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 результатов

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

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 WO_3 -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 активации и искрового плазменного спекания.

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

Личный вклад автора включает проведение литературного обзора по теме исследования, формулирование цели и задач совместно с научным руководителем, а также планирование и выполнение экспериментальной работы. 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.

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:

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.

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.

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, 173 ссылки на отечественные и зарубежные научные работы.

ГЛАВА 1. СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ КАРБИДОВ

1.1 Общая характеристика твердых сплавов

Твердыми сплавами (ТС) называются сплавы на основе металлоподобных твердых тугоплавких карбидов, главным образом карбида вольфрама (WC), карбида титана (TiC) и карбида тантала (TaC), с добавками связующего в виде порошков пластичных металлов на основе кобальта (Co), железа (Fe), никеля (Ni) и др., в том числе, в их различных комбинациях.

Основными из набора свойств ТС являются высокая твердость образуемых ими материалов (HRC 860–920 МПа) и высокое сопротивление износу. При этом, чрезвычайно важной является способность ТС сохранять указанные свойства при повышенных температурах. Также, ТС отличает высокий предел прочности при сжатии (до 6000 МПа) и, вместе с тем, низкие значения предела прочности при изгибе (1000–2500 МПа) и ударной вязкости (2,5–6,0 Нм/см²). ТС обладают высокой коррозионной стойкостью, мало подвергаются воздействию кислот и щелочей, не окисляются на воздухе даже при относительно высоких температурах (600–800 °С) [1].

Свойства ТС существенно зависят от: (1) размера зерна карбидной фазы; (2) состава и количества связующего и (3) легирующих добавок; (4) температуры спекания; (5) стехиометрии карбида.

В зависимости от состава и природы карбидной основы современные порошковые ТС для обработки материалов резанием подразделяются на четыре основные группы: (1) вольфрамовые (группа ВК, на основе WC и Co); (2) титановольфрамовые (группа ТК, на основе WC, TiC и Co); (3) титанотанталовольфрамовые (группа ТТК, на основе WC, TiC, TaC и Co); (4) безвольфрамовые (группа БВТС, на основе TiC и TiCN с различными связующими), выпускаемые недавно, созданные в связи с дефицитностью W, Ta и Co. Перечисленные выше системы ТС применяются, главным образом, для обработки резанием чугуна, неметаллических материалов, некоторых видов сталей и жаропрочных сплавов, а также для оснащения бурильных инструментов.

Ведущим мировым производителем ТС – международной корпорацией «Sandvik» – была разработана следующая классификация ТС по среднему размеру зерна [1, 2]: (1) наноразмерные (менее 0,2 мкм); (2) ультрадисперсные (0,2–0,5 мкм); (3) особомелкозернистые (0,5–0,8 мкм); (4) мелкозернистые (0,8–1,3 мкм); (5) среднезернистые (1,3–2,5 мкм); (6) крупнозернистые (2,5–6 мкм); (7) особокрупнозернистые (более 6 мкм).

1.2 Твердые сплавы на основе WC

WC относится к группе материалов высокой промышленной значимости и представляет собой карбидную фазу, образованную наиболее тугоплавкими металлом (вольфрамом) и неметаллом (углеродом), что ставит это соединение в особое положение среди других металлоподобных карбидов. Кроме высокой твердости WC имеет набор уникальных свойств: (1) высокую температуру плавления ($T_{пл} = 2776$ °C); (2) хорошую сопротивляемость износу и термическому удару; (3) устойчивость к окислению [3, 4]. Допускаемые величины предела прочности на изгиб вольфрамовых ТС в зависимости от марки сплава колеблются в пределах от 1100 до ~2050 МПа, а твердости HRA в пределах от 790 до ~910 МПа [1].

ТС на основе WC и его различные модификации относятся к одним из самых распространенных продуктов порошковой металлургии и представляют собой важный класс материалов для различных типов инженерных приложений, в частности, для изготовления режущего инструмента [5–7], компонентов деталей и изделий, эксплуатируемых в экстремальных средах (высокие температуры, тепловые удары и пр.) [8–10], в том числе для решения задач в условиях высоких энергий и давлений при термоядерных реакциях [11, 12]. WC применяется в составе композиционных покрытий [13], покрытий на высокопрочной стали [14], покрытий триботехнического назначения [15]. Применение WC активно изучается для задач изготовления алмазного инструмента [16], как одного из компонентов наполнителя матриц высокотвердых материалов на основе алмаза [17] и в составе алмазной пленки [18].

Благодаря таким свойствам как высокая твердость (80–92 HRA) и жаропрочность (800–1000 °С), ТС могут использоваться при высоких скоростях резания, значительно превышающих допустимые для быстрорежущих сталей. До широкого использования ТС на основе WC, основными материалами для изготовления режущего, сверлильного и прочего производственного инструмента были высокоскоростные и инструментальные стали [19]. Однако за последние несколько десятилетий область применения твердых сплавов на основе WC расширялась, и сегодня они стали доминирующей продукцией на рынке материалов инструментального назначения. Примерно 67 % от общего объема производства ТС приходится на металлорежущий инструмент, около 13 % – на горнодобывающую, нефтедобывающую и туннельную [бурильную] промышленность, 11 % на деревообрабатывающую и 9 % на строительную промышленность [20].

Благодаря высокой востребованности и широкой распространенности, ТС на основе WC с различными связующими продолжают интенсивно изучаться, о чем свидетельствует большое число публикаций за прошедшие десятилетия. К числу актуальных проблем, традиционно решаемых современной наукой и промышленностью, следует отнести повышение прочности ТС и компенсацию недостатков, связанных с отсутствием ударной вязкости. Также, много внимания уделяется задачам исследования влияния режимов термоциклирования на механические и трибологические свойства ТС. Актуальными являются процессы изготовления материалов из WC по методам электроискрового осаждения и обработки лазерным лучом [21]. Отдельного внимания заслуживают вопросы упрощения и удешевления производства WC [22]. Также, свою актуальность не теряют вопросы переработки и утилизации материалов WC-содержащих изделий [23].

1.2.1 Методы получения стартовых порошковых композиций твердых сплавов

Карбидизация вольфрама. Исходным материалом для получения WC методом карбидизации является порошок W чистотой 99,9 %. Реакция проходит в

графитовой печи сопротивления в атмосфере оксида углерода или водорода, через которую передвигается лодочка с шихтой при температуре печи в диапазоне 1450–2200 °С (в зависимости от марки сплава). Температура карбидизации определяется чистотой и дисперсностью исходного порошка W, а также свойствами получаемого порошка WC. Зернистость порошка WC зависит от зернистости вольфрама, температуры процесса, времени выдержки, а также примесей в составе сырья.

Получение порошка WC прокаливанием, восстановлением, карбидизацией. Это усовершенствованная технология, использующая традиционное технологическое оборудование, позволяет получить порошки WC со средним размером зерен <0,5 мкм. Ее суть заключается в твердофазном разложении порошка паравольфрамата аммония (ПВА) в среде азота в процессе прокаливания. При температурах 500–650 °С аммиак, содержащийся в ПВА, диссоциирует на азот и водород. Последний восстанавливает оксид вольфрама WO_3 до порошка синего оксида вольфрама WO_{3-x} , имеющего тонкодисперсную структуру. Синий оксид восстанавливают в водороде до порошка вольфрама. WC получают при нагревании смесей порошков W и твердого углерода (сажи) [15]. Тщательное соблюдение режимов и высокая степень автоматизации процесса позволяют повысить однородность дисперсности порошков и добиться высокой точности воспроизведения и повторяемости их характеристик.

Высокотемпературный механохимический синтез (ВМС) тугоплавких соединений. Традиционные способы получения порошков тугоплавких карбидов металлов переходной группы, таких как WC, TiC и TaC, отличаются жесткими технологическими условиями и низкой скоростью твердофазной реакции [24, 25]. Скорость твердофазного взаимодействия компонентов реакционной смеси зачастую повышают механохимической активацией, используя ВМС [26–28]. Механохимический синтез металлических порошков сопряжен с необходимостью высокоэнергетического воздействия на вещества, вследствие чего возможны изменения структуры и свойств порошков в неравновесных условиях формирования частиц при больших градиентах температуры и давления, отвечающие за инициацию таких физико-химических процессов как фазовые

переходы и химические реакции. Перспективы использования твердофазных процессов, инициируемых механическим воздействием, связаны с их использованием в технике, особенно в области создания новых «сухих» технологических процессов, которые более экологичны и экономически выгодны в сравнении с существующими. Кроме этого, известны работы по механическому стимулированию теплового взрыва, который позволяет направлено получать дисперсные порошки требуемого состава [26, 29].

В основе ВМС лежит процесс механического размола. Механическое измельчение порошков – это один из эффективных и производительных методов получения различных веществ и материалов в нанокристаллическом состоянии, который широко распространен в современном физическом материаловедении. Для размола применяют высокоэнергетические планетарные, вибрационные, вихревые и др. мельницы, а также атриторы разных типов.

Разрушение твердого тела в результате длительных механических деформаций сжатия, сдвига, изгиба сводится к его постепенному диспергированию, измельчению до порошкообразного состояния. Размер частиц порошка в зависимости от величины приложенной энергии может соответствовать микро- или нанометровому диапазону.

ВМС известен как эффективный метод получения монокарбида WC. Реакция синтеза WC из относительно дешевого и доступного сырья, осуществляется в соответствии с реакцией, сопровождаемой магнийтепмическим восстановлением W из его ангидрита WO₃ (формула 1.1):



Используется оксид вольфрама WO₃ квалификации ХЧ и Mg с чистотой 99,95 %. В качестве углеродосодержащего материала применяют аморфный углерод (сажа). Также возможно добавление полиметилметакрилата (ПММА). Активацию исходных компонентов и механохимический синтез WC осуществляют в герметичном контейнере (механореакторе) энергонапряженной вибрмельницы [30]. Данным методом получают ультрадисперсные порошки с выходом небольшого количества наноразмерной фракции.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) твердых химических соединений – это технологический процесс получения материалов, основанный на проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения (синтез материалов горением). Методом СВС получают широкий спектр материалов: порошки, пористые материалы, беспористые компактные, литые, композиционные, наплавки и покрытия. Это достигается изменением состава исходных порошков и условий их горения.

Для организации процесса горения твердые реагенты практически всегда приходится использовать в виде порошков. Однако при СВС горение является не обычной реакцией окисления порошкообразных веществ кислородом с образованием соответствующих газообразных оксидов, а сильно экзотермической реакцией взаимодействия порошкообразных реагентов между собой или порошкообразных реагентов с жидкими или газообразными реагентами, например, сжиженным или газообразным азотом, с образованием твердых химических соединений. Чаще всего это тугоплавкие неорганические соединения (карбиды, нитриды, бориды и т.п.), которые не разлагаются при горении, и материалы на их основе [31, 32].

Варьируя параметры СВС (температуру горения, давление), возможно получать самые разные продукты синтеза в самом разном виде. В результате метод СВС обладает большой гибкостью, позволяя получать практически на одном и том же оборудовании самую разнообразную продукцию.

1.2.2 Связующие фазы в составе твердых сплавов на основе WC

Высокая температура спекания WC обуславливает использование для синтеза WC сплавов металлы-связующие, которые придают изделиям прочность при сгибании. Связующие в составе твердых сплавов необходимы для формирования жидкой фазы при спекании. В зависимости от выбора связующего будут изменяться физические и механические свойства твердого сплава.

Для обеспечения хорошего жидкофазного спекания WC наиболее распространено кобальтовое связующее [20, 33–36], за которым по распространенности следуют Ni и Fe [37]. Однако исследования в направлении

изучения использования традиционных связующих продолжаются, в частности, известны работы по комбинированию связующих (Fe и Al [38], Co и Ni₃Al [39], Fe/Ni [40]), и, пусть и значительно реже, но проводятся работы по использованию альтернативных связующих на основе металлов с высокой температурой плавления, сопровождающихся реакционным фазообразованием [41].

WC применяется в качестве компонента керметов сложного многокомпонентного состава [42]. Известны случаи применения сложных среднеэнтропийных и высокоэнтропийных составов упрочненных комбинированных связующих, в том числе, применяющихся для изготовления сплавов высокотехнологичных изделий таких как газовые турбины [43]. Известно применение боридов переходных металлов на основе хрома (CrB₂ [44]) для изготовления металлорежущего инструмента, пригодного для работы в экстремальных условиях.

Связующее на основе кобальта. В 1927 году немецкая компания Friedrich Krupp выпустила на мировой рынок первый твердый сплав на основе WC–Co под названием WIDIA (аббревиатура от немецких слов WIE DIAMant, что означает «как алмаз») [37]. Этот материал обладал исключительным диапазоном механических свойств и, следовательно, широкой сферой применения. На сегодняшний день, несмотря на широко проводимые исследования, самым популярным и наиболее используемым сплавом до сих пор является сплав на основе системы WC-Co. В настоящее время более 90 % всех твердых сплавов на основе WC используют Co в качестве предпочтительного металлического связующего с содержанием металла от 3 до 30 мас.%. [29, 45, 46]. Экспериментально подтверждена возможность получения композиционных микропорошков системы WC-Co со сферической формой частиц, имеющих субмикронную и наноразмерную (50 нм) структуру [47] с равномерным распределением W, Co и C среди наночастиц порошка в диапазоне нано-масштаба. Последние исследования указывают на возможность получения ультрамелкозернистых сферических микрочастиц электроразрядной эрозией цементированного карбида WC-15мас.%Co в глицерине, дистиллированной воде и их растворах [48], в плазме дугового разряда постоянного тока [49].

Сочетание свойств и диапазона применения WC-Co обуславливают его значительную роль в обрабатывающей промышленности. Главное свойство Co ($T_{пл}$ кобальта – 1494 °C) как связующего заключается в том, что благодаря своим уникальным свойствам смачивать поверхность он обладает отличной способностью растекаться и заполнять собой межзеренное пространство WC. В работе [50] показана способность Co заполнять собой тупиковые пространства размером менее 200 нм, сформированные примыканием к друг другу частиц WC осколочной формы.

Проблемы использования кобальтового связующего. Использование Co в качестве связующего ТС сопряжено с рядом проблем, создающих промышленный интерес к поиску его альтернатив. Этот интерес в первую очередь мотивирован высокой и нестабильной стоимостью Co и его токсичностью. Доказано, что применение Co на производстве создает трудно решаемые экологические проблемы из-за его острой легочной токсичности, в том числе, макрофагальной токсичности в смеси с WC, которая выше, чем у одиночных WC и Co, что делает спеченные твердые сплавы WC-Co, классифицированными Международным агентством по исследованию рака, как канцерогенные для человека [20]. Такие свойства как твердость, устойчивость к окислению/коррозии, а также повышенные температурные характеристики для сплавов системы WC-Co обратно пропорциональны содержанию Co. Из-за развития термических напряжений, возникающих при охлаждении после достижения температуры спекания из-за теплового несоответствия между фазой WC и Co, избыточный кобальт может оказывать неблагоприятное влияние на термическую усталостную стойкость сплава. Также, применение WC-Co сплавов ограничено для задач радиохимии из-за образования долгоживущего изотопа ^{60}Co при нейтронном облучении.

Альтернативы кобальтовому связующему. К альтернативным кобальту дешевым связующим, обладающим хорошей смачивающей способностью, следует отнести металлы группы железа (Fe, Ni), которые могут использоваться как частичные или полные заменители кобальта [51–58]. Помимо этого, существует принципиальный интерес использовать в качестве альтернативных связующих

металлы с более высокой температурой плавления, к числу которых могут относиться, например, металлический Cr и Ti, практика использования которых в сплавах на основе WC известна по введению их в малых добавках для ингибирования роста зерна WC [59–61].

Связующее на основе никеля. Ni обладает схожей с Co структурой и свойствами, незначительно, но меньшей температурой плавления (1455 °C против 1494 °C), обладает высокой стойкостью к окислению, он менее токсичен, рыночная стоимость у Ni ниже и стабильнее, чем у Co.

Ni склонен формировать однородную структуру в составе с мелкими частицами WC, предотвращая их агломерацию [20]. Основное ограничение широкого распространения Ni в качестве замены Co – это более низкая твердость WC-Ni сплава по сравнению со сплавами WC-Co. Более низкое значение твердости соответствует увеличению вязкости разрушения при любой заданной объемной доле WC [62]. На практике полное уплотнение WC-Ni сплавов более труднодостижимо, чем у сплавов с Co-связкой, что вызвано более низкими движущими силами на стадии спекания, связанными с низким поглощением энергии [63]. Поэтому для получения хорошего уплотнения необходимо увеличивать время и температуру спекания. Это приводит к тенденции улавливать углерод из атмосферы печи, лотков и т.д., что приводит к осаждению графита. Последнее можно свести к минимуму путем подготовки порошков с более низким чем обычно содержанием углерода. Меньшее содержание углерода оказывает действие, позволяющее большему количеству W раствориться в Ni, что уменьшает количество жидкой фазы.

Благодаря хорошей коррозионной стойкости никель является связующим материалом, используемым в штампованных и быстроизнашивающихся деталях [45]. Причиной чему являются два фактора: во-первых, наблюдается улучшенная устойчивость к эрозии при химическом воздействии по сравнению с Co во влажной среде; во-вторых, более вязкое аустенитное связующее позволяет сократить потери зерен WC путем выдавливания Ni наружу для замены эродированного связующего

между зернами WC. Это предотвращает преждевременную экспозицию зерен WC с последующими потерями за счет вырывания из связующего вещества [63].

Связующее на основе железа. Связующее на основе железа ($T_{пл} = 1538 \text{ }^\circ\text{C}$) имеет в сравнении с кобальтовым ряд преимуществ. Железо не токсично, имеет низкую стоимость. В результате высокого сродства к углероду во время термического цикла Fe обладает хорошей способностью ингибировать рост зерна WC. Fe, в отличие от Co, является карбидообразователем, поэтому необходим богатый углеродом смесевой состав стартового порошка. Учитывая влияние углерода на Fe, после спекания может быть применена термическая обработка, но при ее использовании, даже умеренные рабочие температуры, как правило, снижают полученные преимущества [63]. Явными ограничениями полного замещения кобальта железом являются его низкая коррозионная стойкость и худшая смачивающая способность частиц WC при жидкофазном спекании. В связи с чем, для улучшения смачиваемости и варьирования свойств целесообразно использовать Fe-связующее в составе с легирующими элементами, например, Ni, Mn, Cr, Al, Cu [20], а также их комбинаций, среди которых связка Fe/Ni видится одной из наиболее перспективных для использования из-за схожих температур плавления ее компонентов.

Связующее на основе высокоэнтропийных систем (сплавов) (ВЭС). Расширять номенклатуру различных сплавов позволяют альтернативные решения по применению модифицированных связующих фаз на основе ВЭС или с их добавлением. Обладая такими свойствами, как высокая твердость и вязкость разрушения, устойчивость к размягчению при высоких температурах и устойчивость к коррозии, окислению и износу, ВЭС могут быть новыми связующими, альтернативными кобальту.

В работе [64] авторы сравнили микроструктуру и механические свойства твердых сплавов на основе WC-Co и WC-ВЭС (Fe, Ni, Al, Cr, Ti, Co). Сплавы WC-10мас.% ВЭС обладают рафинированной микроструктурой, более высокими твердостью и прочностью на сжатие, лучшей стойкостью к окислению/коррозии и высокотемпературной прочностью, чем сплавы WC-10мас.%Co. Особый интерес

представляет тот факт, что как твердость, так и прочность были повышены с увеличением содержания фазы ВЭС, что противоречит общему мнению о том, что увеличение компонентов фазы связующего приводит к снижению твердости сплава [20].

Допирование WC-сплавов хромом. Традиционное применение Cr ($T_{пл} = 1856 \text{ }^\circ\text{C}$) в металлургической промышленности можно разбить на два больших направления: (1) легирование сталей и сплавов, (2) нанесение металлических покрытий. Cr обладает высокой твердостью и хорошей коррозионной стойкостью. Выступая в качестве легирующего элемента Cr передает сплавам и сталям данные характеристики. Даже небольшое количество Cr позволяет существенно улучшить механические свойства материала (например, нихром и фехраль). Однако, при наличии примесей данные свойства сильно ухудшаются.

Известно, что легирование сплава WC небольшими добавками Cr улучшает стойкость к окислению и радиационному облучению [9]. По этой причине активная область исследований по введению добавок Cr, наряду с Y, Ti и Si, к WC сплавам связана с замедлением скорости окисления W, а также его тройных сплавов [65–67], что критически важно для термоядерных реакторов, для которых необходимо предусмотреть использование материалов не склонных к абляции за счет стойкости к окислению, в частности, при прогнозировании аварийной ситуации, при которой внезапно пропадает вакуум. Однако повышение содержания Cr приводит к большей пористости спекаемого образца и увеличивает его хрупкость. Опыт использования металлического Cr в качестве связующего WC-сплавов в литературе не представлен.

Допирование WC-сплавов титаном. Титан ($T_{пл} = 1668 \text{ }^\circ\text{C}$) обладает рядом преимуществ, в первую очередь сочетая малый удельный вес и высокую прочность, устойчивость к высоким температурам, а также антикоррозионные свойства. К недостаткам следует отнести: (1) высокую стоимость производства (оно дороже Fe, Al, Cu, Mg); (2) активное взаимодействие при высоких температурах (особенно в жидком состоянии) со всеми газами, составляющими атмосферу, что допускает расплавление Ti только в вакууме или в среде инертных газов; (3) при достижении

высоких температур Ti имеет склонность к росту зерна; (4) сплавы на основе Ti имеют плохую обрабатываемость резанием и плохие антифрикционные свойства, обусловленные налипанием частиц Ti на многие материалы.

Опыт использования металлического титана в качестве связующего WC сплавов в литературе представлен ограниченно [68].

1.2.3 Системы твердых сплавов на основе WC

Поскольку WC отличается высокой стоимостью, возможность модифицирования сплавов на его основе, имеет принципиальное значение. Одним из наиболее распространенных подходов к улучшению характеристик твердого сплава WC-Co является добавление карбидов переходных металлов, таких как: TiC, TaC и NbC, которые предотвращают диффузионный износ благодаря γ -фазе (Ti, Ta, Nb, W)C, которая образуется во время спекания [36, 37, 69].

Сплавы системы ТК. С научной и производственной точек зрения карбид TiC является наиболее привлекательным материалом для допирования систем WC-Co. Перспективы использования TiC как допирующего агента обусловлены его физико-химическими, механическими и эксплуатационными характеристиками [70–72]. Благодаря термической стабильности и отличной устойчивости к окислению TiC, сплавы WC-TiC-Co обладают высокой прочностью, высокой износостойкостью и термостойкостью.

В составе твердого сплава WC-TiC-Co возможно присутствие 4-х различных фаз: WC, TiC, (Ti, W)C и Co-связующее. Гранулометрическое соотношение WC/TiC оказывает существенное влияние на микроструктуру и механические свойства карбидов WC-TiC-Co [73]. Поскольку TiC гораздо хрупче WC, содержание TiC в сплавах WC-TiC-Co обычно не превышает 18 мас.% [74]. При сопоставимых размерах зерен WC и TiC часть зерна WC (его периферия) замещается на TiC или (Ti, W)C. Зерна TiC (γ -фаза) обычно имеют структуру ядро-оболочка (в англ. терминологии «*core-rim structure*») [75]. Ядро имеет в своем составе исходный порошок TiC или (Ti, W)C, а оболочка – фазу (Ti, W)C с более высоким содержанием W [75]. Образование оболочки вокруг зерен TiC происходит в результате частичного растворения TiC и WC в жидкотекучем связующем с последующим

эпитаксиальным осаждением твердого раствора $(Ti,W)C$ на нерастворенные зерна TiC [76]. При малых добавках TiC все исходные зерна TiC растворяются в связующем и присутствуют только зерна $(Ti,W)C$ [77]. Из-за плохой способности атомов W к инфильтрации в TiC , длина диффузии атомов W от оболочки к ядру составляет всего несколько нанометров [78]. При размере зерна WC мельче зерен TiC , более крупные фазы TiC и $(Ti,W)C$ распределяются в микроструктуре карбидов $WC-TiC-Co$ в качестве армирующих элементов матрицы $WC-Co$. Допирование $WC-Co$ ультрамелкодисперсным TiC улучшает режущие характеристики, эффективность и производительность резания твердосплавных пластин за счет повышения твердости, прочности на разрыв и меньшего термического размягчения в процессе обработки резанием [79–82].

Сплавы системы ТТК. Особое внимание заслуживают сплавы системы ТТК, содержащие в своем составе TiC и TaC . Введение TaC в твердые сплавы на основе WC улучшает их физико-механические и эксплуатационные свойства, что выражается в увеличении прочности на изгиб и твердости, как при нормальных, так, что наиболее важно, и при повышенных температурах. TaC в сплавах уменьшает ползучесть, значительно увеличивает предел усталости при циклической нагрузке и повышает термостойкость и стойкость к окислению на воздухе.

Промышленная востребованность, широкий спрос и универсальность изделий из сплавов ТТК, обоснован широким спектром практических имплементаций для задач металлообрабатывающего производства, включающих в себя все виды резки, строгания, фрезерования и сверления металлов, их поковки, штамповки, в том числе для случаев нагрузки, близких к экстремальным, а именно: на корке с оболочками в присутствии песка, шлака и различных неметаллических включений, с неравномерным срезом и наличием ударов и пр.

1.3 Физикохимия, методы и способы спекания порошковых смесей твердых сплавов

Ключевое значение в процессе формирования беспористых сверхкомпактных структур твердых сплавов имеет процесс спекания. Спекание порошков – сложный

физико-механический процесс, проходящий при высоких температурах. Для случая спекания твердых сплавов с более легкоплавкими связующими из более легкоплавких металлов по отношению к карбидной фазе, используется спекание с участием жидкой фазы.

1.3.1 Основные положения физики спекания пористых тел

В исходном состоянии любое пористое тело, полученное прессованием порошковых смесей, является системой, удаленной от состояния термодинамического равновесия одновременно по многим параметрам. Это обусловлено значительной развитостью свободной поверхности отдельных частиц порошка и поверхности между дисперсными элементами структуры его частиц, наличием микроискажений типа смещений атомов из регулярных позиций в решетке, неравновесных дефектов типа дислокаций, избыточных вакансий, дефектов упаковки, микрополостей внутри частиц и др. В случае смесей порошков различных веществ неравновесность системы обусловлена также полем градиентов концентрации атомов различных сортов.

Последовательное формальное описание процесса самопроизвольного уплотнения кристаллических частиц порошков, образующих пространственную пористую структуру, выполненное с единой точки зрения, практически исключено в связи с тем, что уплотнение (спекание, усадка) оказывается следствием множества одновременно протекающих процессов. Именно поэтому последовательно могут обсуждаться лишь отдельные процессы, которые в различных экспериментальных условиях и при различных характеристиках прессовки оказывают заметное влияние на кинетику уплотнения. Кинетика самопроизвольного спекания кристаллических порошков отличается следующей особенностью. На ранней («активной») стадии, когда происходит нагрев прессовки и ее выход в изотермический режим, уплотнение происходит с большой скоростью, которая со временем в изотермическом режиме уменьшается и оказывается существенно, иногда на порядок меньшей, чем на активной стадии. Сложную последовательность процессов, происходящих при спекании, удобно условно разделить на три нижеописанных стадии.

На начальной стадии отдельные частицы порошка сохраняют структурную индивидуальность, т.е. граница между ними сохраняется и с ней сохраняется понятие «контакт». На этой стадии процесса в структурах с большой пористостью существенный вклад в уплотнение может внести массоперенос вследствие перемещения частиц порошка как целого, который сопровождается уменьшением избыточной поверхностной энергии пористой структуры. На 2-ой стадии пористое тело может быть представлено в виде совокупности двух беспорядочно распределенных фаз – фазы вещества и фазы пустоты. На этой стадии замкнутые поры еще не сформировались, а контакты между частицами порошка уже исчезают и границы между элементами структуры расположены произвольно, вне связи с начальным расположением границ между частицами. На 3-ей стадии в спекающемся теле в основном имеются лишь замкнутые изолированные поры, и уплотнение тела есть следствие уменьшения числа и общего объема изолированных друг от друга пор. Стадии разграничены лишь условно. Замкнутые поры могут встретиться в реальной прессовке на ранней стадии процесса и начальные контакты – на заключительной. Спекание тела, содержащего изолированные поры или являющегося конструкцией, в которой перемежаются соприкасающиеся частицы и пустота, сопровождается ползучестью вещества этого тела. При прочих равных условиях кинетика уплотнения в существенных чертах будет зависеть от того, какой из механизмов деформации (ползучести) матрицы окажется определяющим.

В классической работе Я.И. Френкеля [83] была высказана и математически развита физическая идея, что самопроизвольное уплотнение пористого компакта обуславливается тенденцией к уменьшению избыточной поверхностной энергии, и при том кинетика процесса определяется скоростью вязкого течения (ползучести) среды, в которой расположены поры. Таким образом, при спекании происходит уплотнение порошкового материала, внешне проявляющееся в изменении объема, увеличении плотности и уменьшении пористости. Спекание порошковых материалов происходит в результате диффузионного массопереноса вещества под действием внешнего давления и внутренних сил, связанных, в первую очередь, с

силами поверхностного натяжения. Диффузия осуществляется по определенным путям, которые определяют механизмы спекания. Важными технологическими параметрами в любом виде спекания являются температура, время выдержки и применяемое давление. Температурный диапазон должен обеспечивать максимальную деформационную способность материала. Время прессования, скорость нагрева и давление должны подбираться таким образом, чтобы условия позволяли добиться минимальной вязкости материала.

Таким образом, на промежуточном этапе спекания пористой порошковой прессовки, когда межчастичные контакты сформированы, структура прессовки может быть представлена как двухфазная неупорядоченная смесь частиц и пустоты. Конкретная геометрия этой смеси сложна и зависит от морфологии частиц, пористости структуры и при этом во времени не остается неизменной. Фаза пустоты, как правило, представлена как совокупность сообщающихся протяженных пор-каналов. Поры могут оказаться тупиковыми. В ином приближении, которое может соответствовать более позднему этапу спекания, фазу пустоты можно представить как совокупность почти изомерных пор, расположенных на стыках граней между частицами порошка. Понимание сущности образования пор приводит к необходимости осмысления физики процесса формирования определенной геометрии контактной области.

Геометрия контактной области. Поскольку в процессе термоконсолидации взаимоориентируются относительно друг друга и далее спекаются взаимно произвольно ориентированные поликристаллические вещества, вопрос исследования процесса спекания заслуживает рассмотрения темы геометрии контактной области спекаемых частиц порошка.

Зона контакта между двумя прессуемыми и спекаемыми частицами порошка находится в сложнапряженном состоянии, которое определяется как внешней по отношению к частицам порошка силой (F), прижимающей их, так и силой капиллярного происхождения (F_k), обусловленной тенденцией к уменьшению свободной поверхностной энергии частиц. Эта тенденция может реализовываться, если между соприкасающимися крупинками образуется контакт на атомном

уровне. Именно сила капиллярного происхождения вынуждает слиться две соприкасающиеся жидкие (расплавленные) капли.

Строгое рассмотрение задачи о геометрии области контакта спекаемых частиц даже в простейших случаях контакта между двумя частицами сферической формы или сфер и плоскости сопряжено с большими расчетными трудностями. Эти трудности возникают в связи с необходимостью учесть перераспределение вещества в контактной зоне, которое сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии системы. Для последовательного описания процесса спекания пористых тел весьма важным является изучение возможных механизмов и кинетики взаимного припекания твердых тел, которые в начальный момент контактируют в точке, а именно, в малой начальной площади контакта, которая формируется при деформировании контакта. Математический аппарат, позволяющий выполнить эти расчеты, подробно представлен в работе Гегузина Я.Е. [84], в частности, описаны возможные механизмы припекания твердых тел, контактирующих в точке.

В области высоких температур, когда диффузионная подвижность атомов и упругость паров достаточно велики, экспериментально наблюдаемый рост площади контакта самопроизвольно может происходить за обозримое время с помощью следующих молекулярных непороговых механизмов: (1) механизм вязкого течения, (2) механизм объемной диффузии, (3) механизм поверхностной диффузии, (4) механизм переноса вещества через газовую фазу, (5) механизм горячей диффузии.

Модели, применяемые для описания процессов физики спекания твердых тел, могут обсуждать модели частиц порошка как сферы и цилиндры, которые не только имеют правильную форму, но и огранены по своему внешнему периметру идеальной (атомно-гладкой) поверхностью. Представление о том, что плоскости, контактирующие в процессе припекания, атомно гладки, не соответствует истинному строению реальных поверхностей. Реальная поверхность модельных образцов покрыта элементами естественной шероховатости; на плоскостях всегда имеются ламели, области выкрашивания и др. Особенно это относится к плоскости

кристаллических тел, которые подвергались какой-либо предварительной активации, будь то активация термическим воздействием, или же механическая активация. Естественная шероховатость на начальной стадии процесса спекания существенно изменяет геометрию контакта, а следовательно, и кинетику роста контактной хорды. Поскольку плоскость припекания не является атомно-гладкой при высокой температуре могут возникать полости, наличие которых приводит к уменьшению площади контакта между припекающимися частями кристалла. Распределение напряжений вокруг изолированной поры и их величина существенно определяют и механизм, и кинетику переноса массы, сопутствующего залечиванию поры. Изучение характеристик изолированной поры в твердом теле следует рассматривать в контексте рассмотрения формы поры, распределения вокруг нее напряжений, особенностей распределения вакансий, которые обусловлены полем напряжений в прессуемом компакте. На формирование таких пор влияет межзеренная граница, расположенная на ней. Межзеренная пора образуется не вследствие механического соединения двух или более полупор в следствии несовершенств поверхностей образующих ее частиц, а имеется кинетика процесса, в течение которого пора формируется; образующаяся при этом форма поры совместна с требованием минимума поверхностной энергии.

Последовательное решение задачи о распределении напряжений вокруг поры произвольной формы отсутствует в связи с большими трудностями аналитического описания. Подробное рассмотрение задачи о распределении вакансий вокруг изолированной поры существенно для последовательного рассмотрения многих задач из области физики спекания – кинетики собственно спекания (уменьшение объема изолированной поры), диффузионной коалесценции ансамбля пор и др. Математический аппарат, используемый для решения теоретических задач такого плана, изложен в работе [143 стр., 84].

Совокупность экспериментальных закономерностей дает основание описывать процесс формирования контакта соприкасающихся поверхностей макроскопически шероховатых тел и процесс сращивания кристаллов в области повышенных температур и при наличии небольшого прижимающего усилия как

происходящий в две стадии. 1-ая стадия в основном заключается в пластическом смятии неровностей на контактирующих поверхностях, вследствие чего формируется истинная площадь контакта. При этом прочность контакта со временем быстро возрастает по мере возрастания площади контакта. На этой стадии, характеризующейся быстрым нарастанием прочности со временем изотермического припекания, одновременно происходят два процесса: пластическое смятие неровностей на контактирующих поверхностях и процесс «структурной подстройки» в расположении атомов в области создавшегося истинного контакта. Оба эти процесса протекают практически одновременно. Площадь истинного контакта определяется смятием неровностей, которое со временем происходит с убывающей скоростью из-за уменьшения локального напряжения, а прочность определяется «структурной подстройкой», когда формируются атомные связи на контактирующих участках. В области различных давлений и температур припекания скорость нарастания прочности может определяться одним или другим из действующих процессов вследствие различной температурной зависимости их скорости. Уменьшение объема изолированной межзеренной поры, независимо от конкретного механизма, всегда происходит в результате ухода элементов пустоты из поры с последующим их необратимым исчезновением. Пустота «выдавливается» из объема поры. «Выдавливание» из объема поры вакансии является процессом непороговым, и сколь угодно малое увеличение внешнего давления будет усиливать поток вакансий из поры.

1.3.2 Активация порошков

Скорость процесса уплотнения порошковых прессовок зависит от структурного состояния порошков, от степени их активности. Понятие «активность» формально не определено; более активным считается порошок, прессовка из которого при прочих равных условиях уплотняется с большей скоростью. Степень активности порошка может быть значительно изменена путем изменения условий его получения. Известно, что активность порошка можно увеличить, если подвергнуть его длительному механическому помолу в шаровой или вихревой мельницах. С другой стороны, порошок можно существенно

дезактивировать, если подвергнуть его высокотемпературному отжигу в условиях, исключающих взаимное припекание отдельных порошинок. Изложенных факторов достаточно для того, чтобы активность порошков поставить во взаимосвязь с наличием искажений в кристаллической решетке порошинок. В связи с этим принципиальный интерес представляет возможность модифицировать порошки активацией. Дефекты, влияющие на повышенную активность порошков, должны обладать устойчивостью в области тех температур, где проявляется активность. К таким дефектам следует отнести дислокации и макроскопические дефекты типа границ раздела между элементами структуры, капиллярные несплошности, элементы шероховатости поверхности и др. [84]

1.3.3 Физика процесса спекания с участием жидкой фазы

Взаимное припекание частиц твердых тел может происходить в условиях, когда в месте контакта между ними появляется жидкая фаза. Процесс спекания с участием жидкой фазы находит широкое техническое применение, в частности, при производстве изделий, в состав которых входят карбиды металлов. Они обладают большой твердостью и широко используются при производстве режущего инструмента. Жидкая фаза, кристаллизуясь, играет роль связки, цементирующей изделие в целом.

Жидкая фаза может появиться при температуре, совпадающей с температурой плавления легкоплавкого компонента или же вследствие так называемого контактного плавления, которое происходит при температуре более низкой, чем температура плавления легкоплавкого компонента. Важным для проблемы спекания является случай, когда относительный объем легкоплавкого вещества мал по сравнению с объемом тугоплавкого. В этом случае в контактной области между одноименными тугоплавкими частицами порошковой смеси появляется прослойка расплава, в котором вещество тугоплавкой фазы может быть частично или полностью растворимо. Вне зависимости от механизма появления жидкой фазы в приконтактной области соприкасающихся частиц, кинетика припекания существенно зависит от закономерностей распространения жидкости по поверхности частиц. Принципиально, в отсутствие внешних сил (в частности, силы тяжести)

возможны два различных механизма распространения вещества расплава на твердой поверхности: (1) поверхностная диффузия (миграция) и (2) фазовое растекание. В реальных условиях спекания более существенным является механизм фазового растекания. Под растеканием следует понимать вязкое течение постепенно утоньшающегося слоя жидкости, обусловленное лишь уменьшением поверхностной энергии системы и не связанное с действием сил тяжести. Растекание происходит при условии смачивания поверхности растекающейся жидкостью. Важно учесть, что любая твердая поверхность не является гладкой, а обладает определенным микрорельефом, который влияет и на условия, при которых растекание становится возможным, и на кинетику растекания.

Последовательное формальное описание всех процессов, происходящих при жидкофазном спекании, практически исключено в связи с тем, что кинетика уплотнения и формирования твердофазного скелета определяются многими процессами, происходящими одновременно и во взаимосвязи. Представляется возможным сформулировать лишь некоторые общие физические представления о процессах, обнаруживающих себя при жидкофазном спекании. В частности, внимания заслуживает случай, когда жидкая фаза появляется вследствие расплавления малого количества легкоплавкой примеси, предполагая, что вещество тугоплавкого компонента частично растворимо в расплаве. Данный случай спекания с участием жидкой фазы не является универсальным, однако именно он наиболее изучен теоретически и экспериментально. Последовательность происходящих процессов может быть описана процессами перегруппировки, растворения–осаждения и твердофазного спекания [84].

Процесс перегруппировки. Появившаяся жидкая фаза заполняет зазоры между твердыми частицами и, таким образом, играет роль жидкой смазки, которая облегчает взаимное перемещение частиц, приводящее к уплотнению прессовки. Это перемещение сопровождается уменьшением свободной поверхности жидкости и происходит под влиянием давления, обусловленного кривизной поверхности. Величина этого давления может оказаться весьма значительной в прессовках из дисперсных порошков, достигающей десятков атмосфер. В связи с равномерным

распределением жидкости в объеме прессовки обсуждаемое капиллярное давление по влиянию на процесс перегруппировки эквивалентно действию давления всестороннего сжатия. Для образования жидких прослоек, необходимо, чтобы энергетически было целесообразным разделение жидкостью двух одноименных твердых частиц, которые ранее были в непосредственном контакте. Вклад процесса перегруппировки в объемную усадку увеличивается с ростом объемной доли жидкой фазы. Наиболее отчетливо этот процесс проявляется в системах, где взаимная растворимость компонентов практически отсутствует.

Процесс растворения–осаждения. В совокупности спрессованных порошков между отдельными порошинками находятся прослойки, являющиеся той жидкой средой, в которой происходят процессы растворения–осаждения. Существенную роль рассматриваемый процесс может играть в системах, где твердая фаза растворима в жидкой.

Процесс растворения и осаждения в конгломерате твердых частиц, расположенных в жидкой фазе, может определить перенос вещества между частицами, не находящимися в непосредственном контакте. При надлежащей объемной концентрации твердых частиц они могут непосредственно сталкиваться, что приводит к увеличению среднего размера твердых частиц. Процесс столкновения частиц должен сопровождаться сопутствующими процессами, которые способствуют понижению свободной энергии.

Твердофазное спекание. На заключительной стадии процесса изотермического спекания жидкая фаза может оказаться закристаллизовавшейся вследствие ее обогащения тугоплавким компонентом. В этом случае кинетика усадки будет определяться закономерностями твердофазного спекания. Относительная роль твердофазного спекания со временем возрастает также в связи с наличием твердых частиц, разделенных жидкой прослойкой, которые взаимно припекаются; в прессовке образуется жесткий скелет, препятствующий уплотнению за счет процессов, определяемых наличием жидкой фазы.

Жесткий скелет вследствие взаимного припекания твердых частиц образуется в тех случаях, когда условие не выполняется и, следовательно, жидкость не

проникает между твердыми частицами. В связи с зависимостью и от ориентации кристаллических зерен условие может выполняться применительно к некоторым парам зерен. Это приведет к ослаблению степени жесткости скелета.

Общая особенность кривых усадки этих смесей при температуре более высокой, чем температура плавления легкоплавкого компонента, заключается в следующем: быстрая усадка сменяется почти полным ее прекращением. Такой ход кинетической кривой объясняется тем, что процесс перестройки является определяющим, когда отсутствует растворимость твердой фазы в жидкой. Ускорение процесса усадки может быть достигнуто только повышением температуры, которое приводит к уменьшению угла смачивания и вследствие этого к проникновению жидкого расплава в зазор между частицами.

1.3.4 Методы спекания

Накоплен значительный опыт использования традиционных и современных методов спекания порошков WC-Co, полученных плазмохимическим синтезом [85]. Проводились работы по исследованию влияния углерода на кинетику спекания нано- и субмикронных порошков WC-Co [86]. Публикации последних лет показывают, что развивается технология производства сплавов данной распространенной системы, в частности, микроволновым синтезом [87].

Технология спекания порошковых материалов делится на два класса:

1. спекание без давления (атмосферное спекание, термическое плазменное спекание, высокочастотное и сверхвысокочастотное спекание, реакционное спекание);

2. спекание с приложением давления компактированием твердых фаз (горячее прессование, искровое плазменное спекание (ИПС), спекание сверхвысоким давлением) или газовым компактированием (горячее изостатическое прессование (ГИП), спекание высоким давлением газовой реакции).

Наибольшее распространение в промышленности, в силу простоты реализации, получили технологии атмосферного (свободного) спекания и горячего (в т.ч. изостатического) прессования.

Свободное спекание является наиболее простой технологией спекания, заключающейся в нагреве порошкового материала (или предварительно спрессованного брикета) в муфельных печах. Недостатком данной технологии является отсутствие возможности приложения давления в процессе спекания, в результате чего спекенный материал обладает остаточной пористостью [88].

Горячее прессование (ГП) – это одновременное применение тепла и одноосного давления. Из-за одноосного характера процесса этим методом создаются только простые формы. Оборудование для ГП объединяет механическую нагрузку от простой системы штампа и пуансона с нагревом от печи, которая окружает матрицу и пуансоны (рисунок 1.1). Матрица и пуансоны обычно изготавливаются из графита, который обладает соответствующими термическими и механическими свойствами и поддается механической обработке. Использование графита, требует неокислительных условий (вакуум, среда инертных газов), и поэтому некоторые керамические оксиды восстанавливаются при ГП и должны пройти отжиг в кислороде, чтобы восстановить их соответствующую стехиометрию. Альтернативы графиту включают Al_2O_3 и SiC . Материал, загружаемый в горячий пресс, часто уже уплотняется в процессе одноосного прессования при комнатной температуре [89]. В зависимости от спекаемых материалов температура при горячем прессовании может варьироваться от 1200 до 1950 °С, время выдержки от 6 до 120 минут, давление от 10 до 75 МПа [10, 55, 64, 79, 90–95].

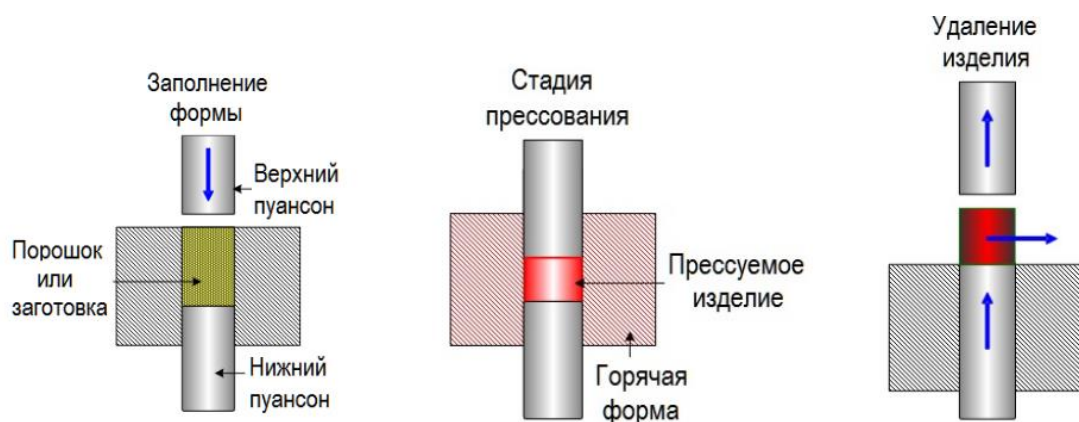


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение процесса горячего прессования.

Горячее изостатическое прессование (ГИП) – представляет собой процесс одновременного подвода тепла и приложения гидростатического давления для компактирования и уплотнения порошка или детали. Процесс аналогичен холодному изостатическому прессованию, но с повышенной температурой и газом (чаще всего, инертным), передающим давление на формуемый компакт. Порошок уплотняется в контейнере или форме, которая действует как деформируемый барьер между газом, находящимся под давлением, и деталью. ГИП используется для достижения полного уплотнения в порошковой металлургии и обработке керамики, а также для некоторых применений при уплотнении отливок. Этот метод особенно важен для твердых материалов, таких как тугоплавкие сплавы, суперсплавы и неоксидная керамика.

Ключевыми компонентами системы ГИП являются сосуд под давлением с нагревателями, газонаполненное и ручное оборудование, а также управляющая электроника. Для процесса ГИП существует два основных режима работы. В режиме горячей загрузки контейнер предварительно нагревается вне емкости под давлением, а затем загружается, нагревается до заданной температуры и находится под давлением. В режиме холодной загрузки контейнеры помещаются в сосуд под давлением при комнатной температуре, после чего начинается цикл нагрева и нагнетания давления. В зависимости от спекаемых материалов технологические параметры ГИП могут иметь следующие значения: температура в диапазоне 500–2000 °С, давление в диапазоне 20–300 МПа, время выдержки 30 минут [55, 94–97].

ГП и ГИП являются методами достижения высокой плотности в спекаемых компактах, предназначенных для сложных применений или подготовленных из материалов, которые трудно уплотнять другими способами. Давление увеличивает скорость уплотнения при заданной температуре, поэтому уплотнение может быть выполнено за более короткое время и при более низких температурах, чем при обычном спекании. Преимуществом улучшенной кинетики уплотнения являются готовые изделия с меньшим размером зерна, так как давление не влияет на скорость роста зерна. Тем не менее, оборудование и оснастка сложнее, работа ведется

партиями (не непрерывно), и все процессы обходятся дороже, чем последовательное уплотнение с последующим обычным спеканием [89].

Высокочастотный индукционный нагрев (ВИН). При использовании обычных процессов спекания для спекания наноразмерных порошков одновременный рост зерен приводит к разрушению наноструктуры. В связи с этим основное внимание уделяется методам консолидации, при которых рост зерен может быть устранен или значительно уменьшен. Для этого при спекании наноразмерных порошков широко используются методы быстрого нагрева. Наиболее очевидным преимуществом быстрого спекания является то, что высокие скорости нагрева и охлаждения, а также короткое время выдержки, приводят к прохождению низкотемпературного, нечувствительного массопереноса (например, поверхностная диффузия). Поэтому ВИН является новым методом быстрого спекания, который был разработан для изготовления керамики и композитов. Этот метод сочетает в себе короткое время и высокотемпературное воздействие (от 1800 °C и выше), а также применение давления. Во время ВИН в образце, а также в графитовой форме, будет индуцироваться большой ток. В результате, образец может быть спечен как равномерно, так и быстро. Процесс индукционного нагрева состоит из электромагнитной индукции и передачи тепла. В целом, первый из них преобладает во всем процессе, так как преобразованная от теплообмена тепловая энергия обеспечивается вихретоковой мощностью, вырабатываемой электромагнитной индукцией. Таким образом, распределение температуры в предмете определяется электромагнитным полем, создаваемым при высокочастотной индукции [98]. Схема данного метода показана на рисунке 1.2.

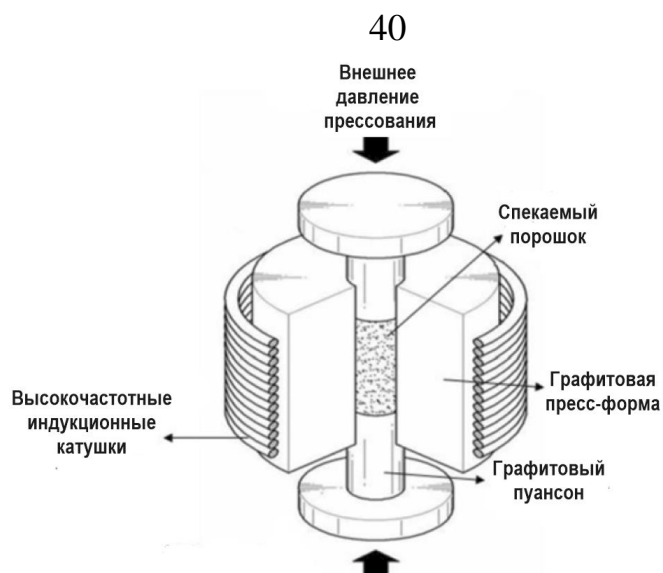


Рисунок 1.2 – Схема устройства высокочастотного индукционного спекания.

Искровое плазменное спекание (ИПС). Для формирования компактных структур сплавов на основе WC высокой плотности обосновано сочетание процесса спекания с давлением прессования, в частности, к одному из наиболее перспективных и зарекомендовавших себя методов получения изделий из порошковых материалов, в том числе WC твердых сплавов, относится ИПС [40, 52, 53, 60, 99–113]. ИПС все чаще используют при создании новых материалов керамических изделий [114, 115] и твердых сплавов на основе WC [116]. ИПС зарекомендовал себя очень хорошо как метод консолидации различного назначения [102, 117–120], снижения пористости для материалов где высокая плотность является критически важным свойством [121], включая твердые сплавы и высокотемпературные материалы [122–124], а также нанесения покрытий [125–127]. ИПС применяется для изготовления трудноспекаемых, углеродосодержащих, объемных нанокристаллических, функционально градиентных материалов, а также для быстрого соединения разнородных материалов и сохранения неравновесных продуктов с внутренними границами раздела, в том числе, специфических кристаллических структур [128].

Схематическое изображение установки для электроимпульсного спекания приведено на рисунке 1.3 [88].

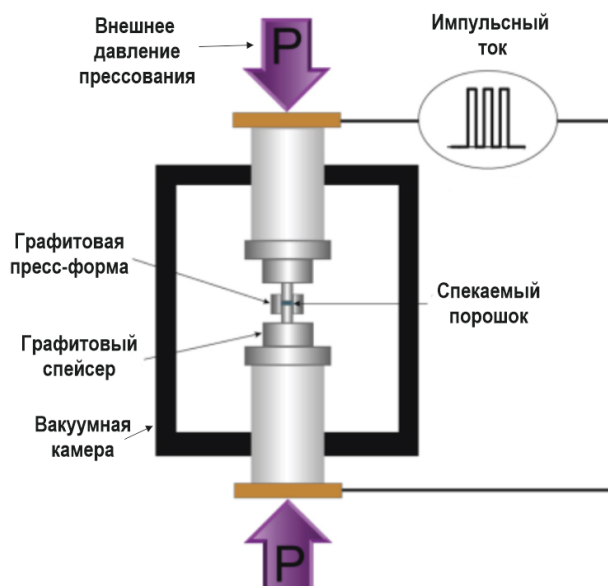


Рисунок 1.3 – Схема установки искрового плазменного спекания [129].

На начальной стадии спекания (на стадии прессовки порошковой паковки) скорость («активность») прессовки аномально высока, что является эффектом, который в существенных чертах обусловлен не только диффузионным (в том числе и термически активируемым) поатомным механизмом. Обсуждая механизмы и кинетику переноса массы в реальном пористом теле, в конечном итоге приводящие к его существенному уплотнению (компактированию), справедливо термины «спекание» и «уплотнение» употреблять на правах синонимов; в частности, особо справедливо это для однокомпонентных систем. Важным являются кооперативные эффекты механизмов переноса массы, обнаруживающие себя в процессах скольжения дислокаций и перемещения частиц. Эти «активные» механизмы действуют на начальной стадии спекания, а диффузионные механизмы определяют кинетику далекой стадии процесса, когда «активные» механизмы себя уже исчерпают. В зависимости от напряжений, создаваемых в зоне контакта внешней прижимающей силой давления прессованием, как структура этой зоны, так и кинетика процесса припекания частиц могут определяться различными механизмами высокотемпературного деформирования. [84]

ИПС является новым методом спекания и демонстрирует множество полезных мульти-физических эффектов, включая активацию поверхности, локальную высокую температуру, испарение и очистку, высокоскоростную ионную миграцию и диффузию, эффективный нагрев, продвижение пластической деформации, а

также контролируемое температурное поле и градиент. В реальных технологических условиях спекание порошковых прессовок традиционными для порошковой металлургии методами уже является весьма сложным для комплексного описания физико-химическим процессом. Еще более усложняется исследовательская задача комплексного описания для случая исследования влияние мульти-физических эффектов при ИПС процессе на качество получаемых конечных изделий, когда сочетаются физические процессы, определяющие перенос массы и, следовательно, кинетику уплотнения, и химические процессы, зависящие от температуры, состава газовой среды, приложенного давления извне, и прочие параметры и условия среды, от которых, в свою очередь, могут зависеть температура и состав газовой среды, в которой непосредственно происходит термически-активируемый процесс уплотнения с сопутствующими ему процессами (разложение и восстановление окислов, газовая коррозия, процессы реакционного синтеза и пр.). Перечисленные выше мульти-физические эффекты в основном вводятся напряжением, тепловыми полями и электрическими полями, и могут привести к ряду существенных преимуществ [128]. Особенности формирования контакта между металлическими порошинками в режиме импульсного пропускания тока сквозь них таково, что зона контакта является областью резкого локального повышения плотности тока. Это повышение может обусловить многие эффекты, из которых наиболее обращает на себя внимание два: (1) интенсивное энерговыделение в зоне контакта и (2) увлечение дислокаций так называемым «электронным ветром» [93 стр., 84]. Если энергии, выделяющейся в контактной зоне, оказывается достаточно для появления жидкой фазы, – механизм формирования контакта заключается в «сваривании» частичек порошка жидкостью, что, разумеется, весьма существенно для формирования контакта. Выделяющаяся энергия обусловит появление локальной неоднородно разогретой контактной области, температурный градиент в которой определит значительный градиент напряжений. В поле этого градиента могут формироваться и перемещаться дислокационные петли, унося вещество из контактной зоны.

Высокотемпературная ползучесть даже беспористой поликристаллической структуры может осуществляться в режиме взаимного скольжения элементов структуры, при котором, могут нарушаться и формироваться контакты между ними. Применительно к пористой прессовке, в качестве элементов структуры оказываются и частицы, и поры.

Процесс уплотнения под действием давления сжатия, которое может быть приложено к образцу извне или определяться наличием избыточной развитой поверхностью, можно представить себе следующим образом. Основной транспортный механизм перемещения вещества, необходимого для уплотнения прессовки, состоит в скольжении частиц порошка вдоль границ между ними в поровое пространство. При надлежащей аморфизации этих границ величина граничной диффузионной вязкости может быть малой и обеспечит большую скорость процесса, т.е. «активность» уплотнения. Взаимное диффузионное соскальзывание частиц будет тормозиться расположенными на граничной плоскости иными частицам, препятствующими движению. Это торможение, однако, может либо срелаксировать вследствие преобразования формы частиц вблизи места торможения с целью приспособления ее формы к форме окружающих соседей, либо быть преодолено действующим напряжением. Преобразование формы частицы может произойти любым механизмом переноса массы.

Средний объем вещества, перенос которого необходим для частиц, резко уменьшается с ростом пористости прессовки и может быть пренебрежимо малым в насыпных порошках или в прессовках с большой пористостью. Основной перенос массы, приводящий к усадке, происходит не поатомно, как это предполагается в диффузионной теории, а вследствие движения частиц как единого целого, осуществляющегося механизмом диффузионного скольжения. В этом процессе центры соседних скользящих частиц могут перемещаться непараллельно, а в произвольных направлениях, обуславливая уплотнение всего порошка. Движущиеся частицы могут поворачиваться вокруг своих центров. В этом смысле обсуждаемый механизм подобен вязкому течению жидкости. [84]

Преимущества ИПС. Использование электрического тока для активации консолидации и реакционного спекания материалов методом ИПС показывает явные преимущества по сравнению с традиционными подходами. ИПС позволяет достигать значительного уплотнения при относительно более низких температурах и за более короткое время по сравнению с обычными методами спекания (ГП, ГИП, ВИН и пр.), демонстрируя наименьший размер зерна, наибольшую твердость, наименьшую вязкость разрушения [34, 40, 52, 53, 102–113, 130–133].

Поскольку ИПС порошкового материала осуществляется в токопроводящей графитовой пресс-форме, данная технология не имеет ограничений по типам спекаемых порошковых материалов и позволяет решать разнообразные задачи получения объемных образцов – от спекания заготовок для режущего инструмента, до спекания заготовок для биосовместимых протезов [64]. Классификацию материалов, получаемых с использованием метода ИПС, можно провести по группам, представленным в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Классификация материалов, получаемых использованием ИПС [88].

Группы		Материалы
Материалы		Fe, Cu, Al, Au, Ag, Ni, Cr, Mo, Sn, Ti, W, Be, Ir Фактически все возможные металлы
Сплавы		W-Ni-Fe, W-Cu, Cu-30Cr, Ni-49Ti, Fe-5Mn, Ti-6Al-4V, Ti-Al-B, Al-Si-Cu-Fe
Керамики	Оксиды	Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , HfO_2 , MgO , ZnO , SnO_2
	Карбиды	SiC , B_4C , TaC , TiC , WC , ZrC , VC
	Нитриды	Si_3N_4 , TaN , TiN , AlN , ZrN , VN , CN_x
	Бориды	TiB_2 , HfB_2 , LaB_6 , ZrB_2 , VB_2 , MgB_2 ,
	Фториды	LiF , CaF_2 , MgF_2
Металлокерамики и композиты		Si_3N_4+SiC , $BN+Fe$, $Ti+TiB+TiB_2$, YSZ , $(Na_{1-x}K_x)NbO_3+PbTiO_3$, Al_2O_3+Ni , Al_2O_3+TiC , $Al_2O_3+Nd_2Ti_2O_7$, Al_2O_3+SiC , $Al_2O_3+GdAlO_3$. $Al_2O_3+Ti_3SiC_2$, Al_2O_3+C ,

	ZrO ₂ +Ni, ZrO ₂ +Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ +Al ₂ O ₃ +TiC _{0,5} N _{0,5} , WC/Co+VC, WC/Co+Fe
Интерметаллические соединения	TiAl, MoSi ₂ , Si ₃ Zr ₅ , NiAl, NbCo, NbAl, LaBaCuO ₄ , Sm ₂ Co ₁₇ , Nd-Fe-B, (Bi,Sb) ₂ Te ₃ , BaTiO ₃ , BaZrO ₃ , Al-Al ₃ Ti, SiC+MoSi ₂ , SiC+HfB ₂ , SiC+AlN, Si ₃ N ₄ +AlN
Другие материалы	Органические материалы

Как известно, вопрос контроля роста зерна керамических материалов в процессе спекания в различных средах до сих пор остается актуальным [113, 134–138]. Широко известно, что ИПС позволяет сохранить размер зерна широкого спектра керамических материалов различного назначения за счет быстрого разогрева при постоянном давлении [139, 140]. Достижение значительного уплотнения порошковой композиции методом ИПС возможно при сниженных температурах и за более короткое время, что позволяет сохранить размеры зерна WC без введения ингибиторов их роста [40, 52, 53, 102–113, 130–133].

ИПС обеспечивает высокую скорость нагрева и спекания плотного продукта в одну стадию, позволяет использовать пресс-формы из материалов альтернативных графиту [117], процесс спекания может сопровождаться *in situ* реакционным синтезом компонентов стартового порошка [141], а также может эффективно дополнять и комбинироваться с различными методами [50].

Для большинства случаев применения ИПС с целью получения материалов с достижением максимальной плотности порошков процесс консолидации занимает <15 минут. Процесс нагрева зависит от исходных порошков, типа и размера пресс-формы, а также от производительности оборудования. Большинство устройств ИПС могут достигать скорости нагрева до 250 °C/мин [128].

Выводы по главе 1

Обзор научно-технической литературы показывает, что на текущий момент развития промышленной технологии твердые сплавы являются одной из основ для изготовления функциональных материалов инструментального и специального назначения. Ключевым требованием к производству и использованию продукции на основе ТС являются высокая твердость и соответствие требованиям параметров

эксплуатации, чем обеспечивается, во-первых, возможность применения изделий из ТС в требовательных к этим параметрам условиях, во-вторых, высокая производительность и длительность безотказной работы изделий из ТС. Указанные требования достигаются синтезом ТС по технологии порошковой металлургии, включающей компактирование дисперсного сырья прессованием и его последующую консолидацию спеканием. Несмотря на довольно высокую степень изученности области синтеза ТС методом порошковой металлургии, интерес к исследованиям и разработкам новых технологий их изготовления сохраняется и с каждым годом возрастает, о чем свидетельствует большое количество современных публикаций, посвященных этой теме. Основным практическим интересом для использования в промышленности имеют ТС вольфрамовой, титановольфрамовой и титанотанталовольфрамовой групп. В литературе отмечается их привлекательность в части промышленного производства и практического применения. Изменения свойств ТС этих групп возможно за счет модификации процессов синтеза исходного порошкового сырья, активации стартовых порошков композиционных смесей и использования новых и перспективных технологических процессов компактирования (прессования) и консолидации (спекания). Особый научный интерес и практическая значимость лежат в плоскости поиска оптимальных комбинаций воздействия различных технологических решений на различных этапах производства порошков и готовых изделий из ТС. Анализ литературы показал, что общей особенностью научных работ, охватывающих синтез ТС, является экспериментальное доказательство эффективности: (1) варьирования типа, комбинаций и концентраций различных компонентов в составе ТС (карбидная фаза, связующее, ингибиторы роста зерна), (2) процесса усадки пористой прессовки, (3) оптимальных параметров прессования и спекания для максимального компактирования изделий. При этом к одним из перспективных подходов к получению ТС на основе WC можно отнести комбинацию методов механохимического синтеза и механической активации композиционных смесей с последующей термоконсолидацией при активации процессов уплотнения и спекания в токе искровой плазмы с одновременным

приложением внешнего давления прессования. В этой связи развитие фундаментальных основ синтеза материалов ТС на основе WC комбинацией методов ВМС и МА порошков стартовых смесей и их ИПС является актуальной и целесообразной задачей для современной науки и имеет практическую значимость для развития эффективной промышленной технологии. В связи с этим возникает необходимость проведения системных исследований условий и механизмов активации и термоконсолидации, приводящих к формированию высокоплотных бездефектных структур и получению высоких механических свойств ТС, производимых комбинациями вышеперечисленных методов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования в работе выступали твердые сплавы, изготовленные на основе:

1. вольфрамовых однокарбидных ТС с металлической связкой на основе Co, Fe, Ni и комбинированного связующего Ni/Fe, а также в составе со связкой из металлов Cr и Ti. Однокомпонентные металлические связующие вводились в состав сплава в концентрации 10 мас.%. Комбинированное связующее Ni/Fe вводилось в состав ТС в концентрации 8мас.%Ni и 8мас.%Fe;

2. двухкарбидный титановольфрамовый твердый сплав (группа сплавов ТК), содержащий 5 мас.% TiC и 10 мас.% связующего на основе Co;

3. трехкарбидный титанотанталовольфрамовый твердый сплав (группа сплавов ТТК), содержащий 4 мас.% TiC, 3 мас.% TaC и 12 мас.% связующего на основе Co.

Методологически работа разделена на три последовательных исследовательских блока, содержащих в себе результаты проведенных исследований по (1) синтезу стартовых порошков смесевых композиций методом ВМС и МА (результаты представлены в *главе 3*), (2) исследование влияния параметров спекания на dilatометрические показатели ИПС твердых сплавов (*глава 4*) и (3) исследование структурных особенностей и физико-механических характеристик ТС, полученных ИПС (*глава 5*).

2.2 Материалы

Для изготовления стартовых порошков был использован порошок WC с массовой долей WC 99,9 %. В качестве связующих были использованы марочные порошки Co (марка ПК-1У), Fe (марки ПЖР 3.200.28с), Ni (марки ПНЭ-1), Cr (марки ПХ-1С), Ti (марка ПТМ) с массовой долей металлов 99,9 %. Также, в работе были использованы порошки WC и TiC, полученные по технологии ВМС, методика которой представлена в *разделе 2.3*.

2.3 Методика высокоэнергетического механохимического синтеза карбидов WC и TiC

Карбиды WC и TiC получали методом ВМС по методике, представленной в работах [27, 29, 142] в соответствии с реакциями:



В качестве исходных компонентов использовали ангидрид вольфрама WO_3 марки «ХЧ», металлический магний с чистотой 99,95 %, титановый порошок марки ПТЭС-2 размером 150–200 мкм и чистотой 99,8 %, в качестве углеродсодержащего материала применялась сажа марки ПМ-15 и полиметилметакрилат (ПММА) (химическая формула $(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8)_n$) с молекулярной массой $6 \cdot 10^5$.

ВМС исходной порошковой смеси осуществляли в герметичном механореакторе энергонапряженной вибрационной мельницы, работающей при частоте колебаний контейнера 750 мин^{-1} и амплитуде хода механореактора 90 мм (рисунок 2.1). Использовались мелющие шары из стали марки ШХ15 диаметром 12–14 мм, при соотношении массы порошка и шаров 1:15. Размольные шары в процессе 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, измеряемом на его внешней стенке с помощью ИК лазерного пирометра DT-9862 (Сем Tech, КНР), после чего механоактивацию прекращали. Скачкообразное повышение температуры возникало как следствие экзотермического эффекта реализуемой химической реакции.

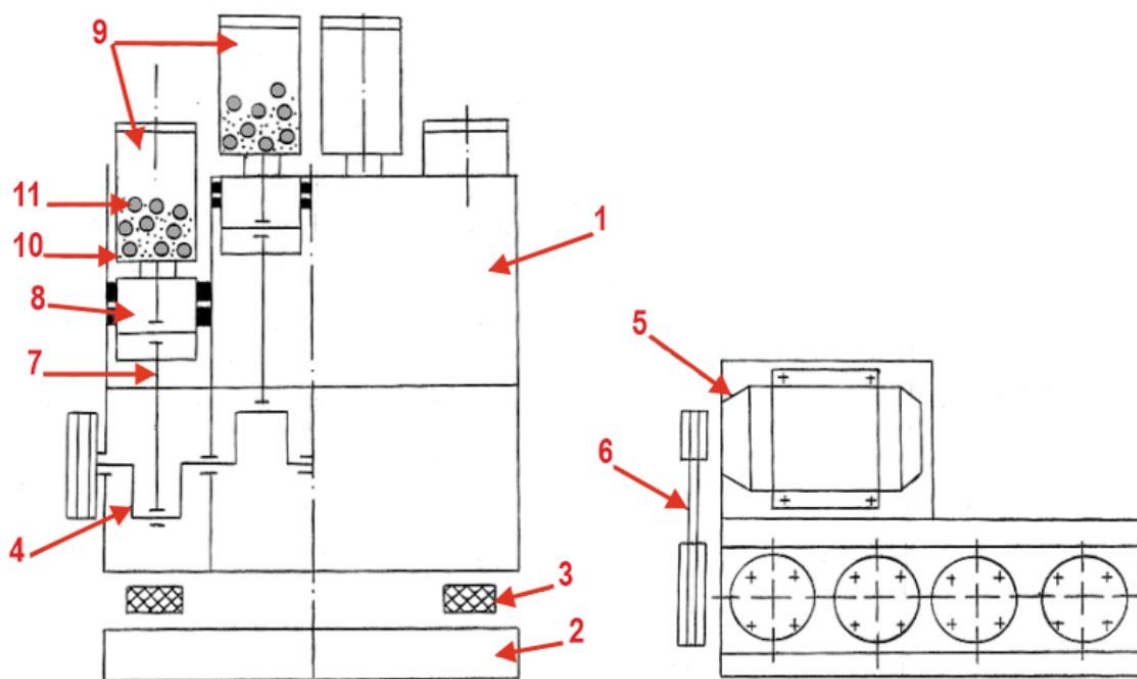


Рисунок 2.1 – Схема установки вибромельницы: 1 – корпус; 2 – станина; 3 – виброподушки; 4 – коленчатый вал; 5 – электродвигатель; 6 – ременная передача; 7 – шатун; 8 – ползун; 9 – механореактор; 10 – порошковая шихта; 11 – размольные шары.

Порошок WC, полученный ВМС, для очистки от MgO подвергался 6-ти часовой обработке в политетрафторэтиленовом (ПТФЭ) сосуде высокого давления при температуре 130 °С (загрузка: 200 г порошка WC в 1 л раствора 15 %-ной HCl). После отмывки в гидротермальных (ГТ) условиях следовала промывка порошка деионизированной водой и его последующая сушка при 105 °С в сушильном шкафу.

2.4 Методика механической активации

Активация стартовых смесей осуществлялась механическим методом интенсивным перемешиванием в размольных стаканах производства Changsha Tianchuang Powder Technology Co. LTD (КНР), выполненных из сплава на основе карбида вольфрама (масса стакана 1500 г, объем 100 мл), на планетарной шаровой мельнице Tescan XQM-0.4A (КНР) (рисунок 2.2). В качестве размольных тел использовались шары диаметром 10 мм и 5 мм, выполненные из сплава на основе WC (рисунок 2.1a). Размол 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 безводной среде изопропанола (50 мл). С целью предотвращения возможного окисления порошковых материалов, изопропанол был предварительно обработан аргоном для удаления растворенного кислорода, также аргон дополнительно накачивался в размольный контейнер для вытеснения воздуха (рисунок 2.2б). После окончания размола контейнер разгерметизировался и вместе с содержимым помещался в сушильный шкаф BINDER VD 53/115 (Германия) при 80 °С для удаления изопропанола.

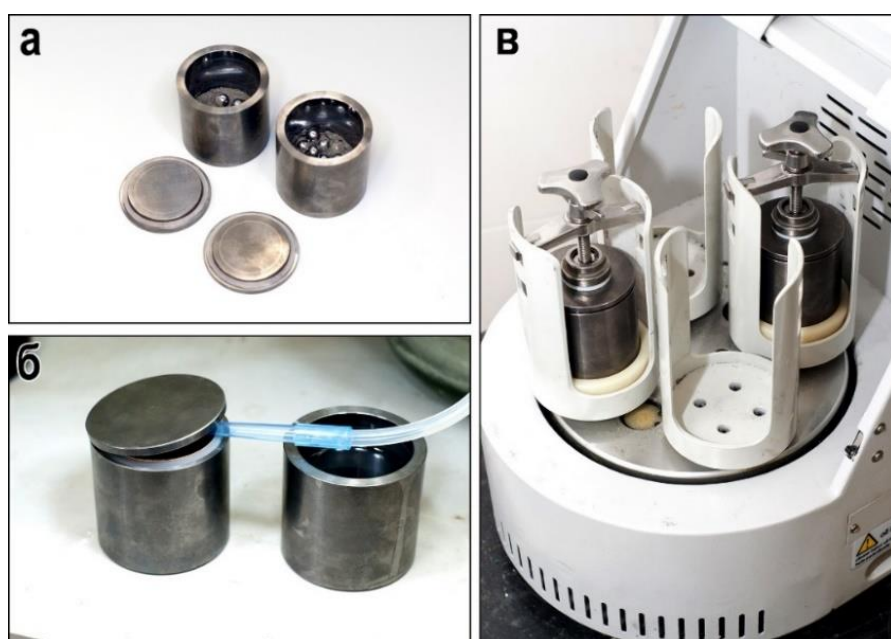


Рисунок 2.2 – Процесс механической активации стартовых порошков:

- a* – размольные стаканы и размольные шары, выполненные из сплава на основе WC; *б* – вытеснение из размольных контейнеров воздуха введением аргона; *в* – размольная мельница с установленными в нее размольными контейнерами.

2.5 Искровое плазменное спекание

ИПС образцов проводили на установке SPS-515S (Dr.Sinter LABTM, Япония) при индивидуальных для каждого связующего температурах спекания под постоянным давлением прессования 57,3 МПа со скоростью нагрева 85–90 °С/мин. Спекание проводили по следующей схеме (рисунок 2.3): спекаемый порошок помещали в графитовую пресс-форму с рабочим диаметром 10,5 мм,

подпрессовывали (20 МПа), далее заготовку помещали в камеру спекания, вакуумировали (10^{-5} атм.), затем спекали.

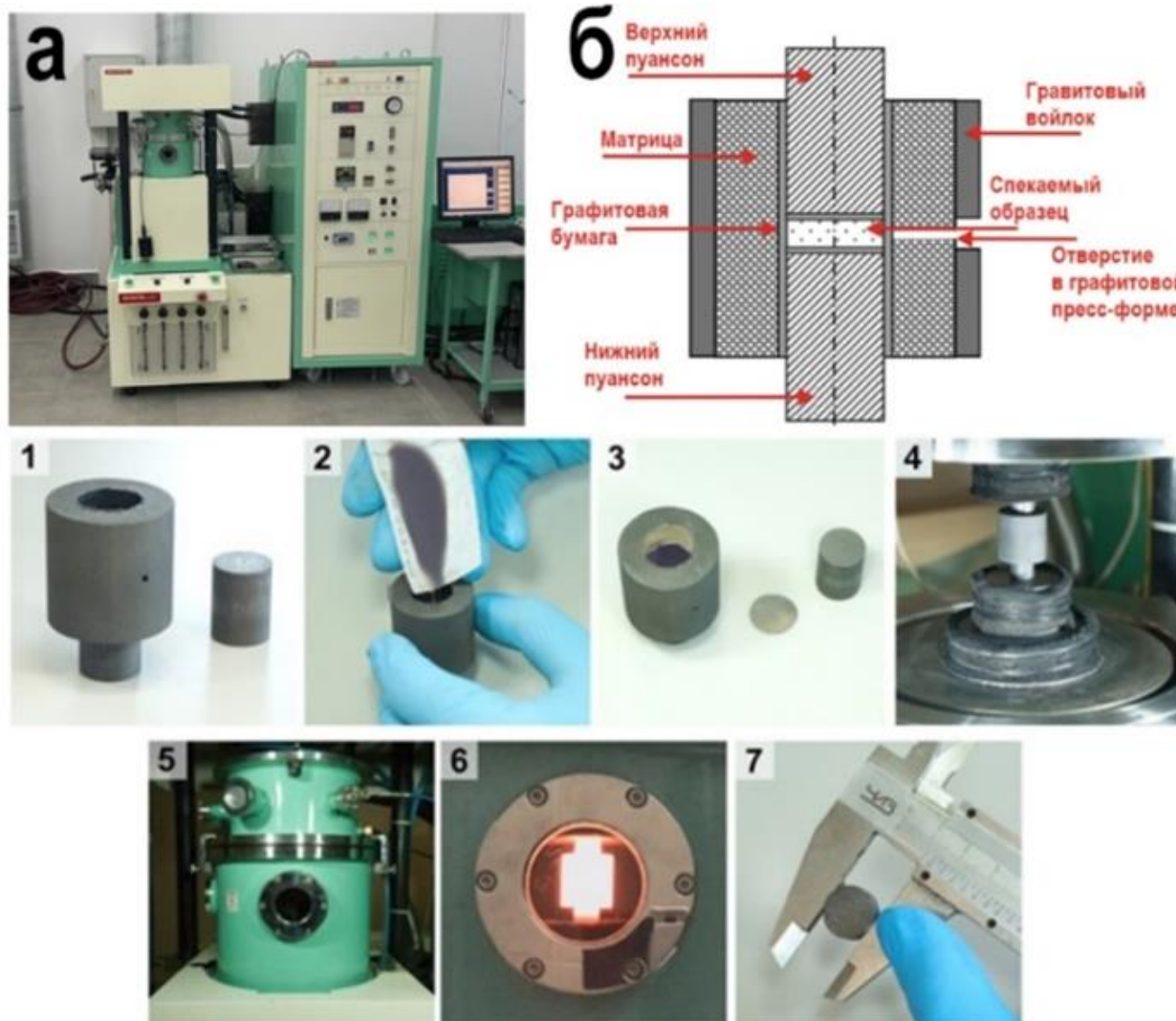


Рисунок 2.3 – Установка SPS-515S «Dr.Sinter LAB™»: а – общий вид установки; б – схематическое изображение графитовой пресс-формы. Стадии ИПС получения образцов ТС: 1–3 – засыпка стартового порошка композиционной смеси в графитовую пресс-форму, 4 – подпрессовка порошка и установка пресс-формы в камеру спекания, 5 – вакуумирование камеры спекания, 6 – спекание, 7 – полученный образец ТС.

Температуру ИПС контролировали с помощью оптического пирометра, сфокусированного на отверстии, расположенном на середине плоскости внешней стенки пресс-формы глубиной 5,5 мм (рисунок 2.3б). 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.

2.6 Методы исследования

Подготовка ИПС-синтезированных твердых сплавов к инструментальным исследованиям. Исследование консолидированных ИПС образцов сплавов проводили с предварительно отполированной поверхности поперечного среза образцов (рисунок 2.4).

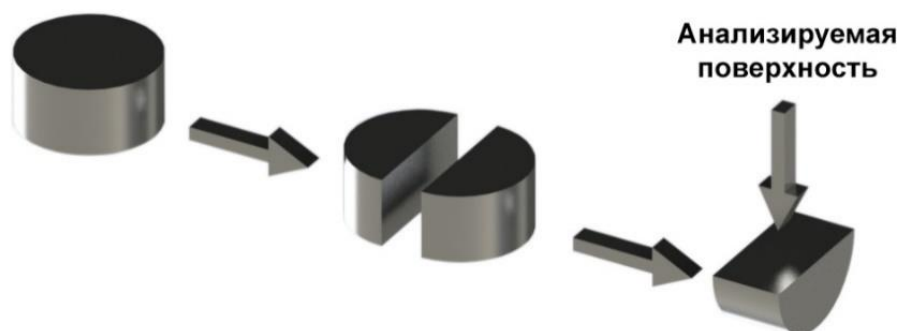


Рисунок 2.4 – Анализируемая поверхность образца

Образец распиливали алмазным диском при скорости вращения 3000 об/мин под охлаждением раствором водной эмульсии на автоматическом высокоскоростном прецизионном отрезном станке Metkon Micracut 201 со скоростью реза 2 мм/мин. Автоматическую полировку образцов в соответствии со стандартами пробоподготовки для металлографических исследований проводили на автоматической шлифовально-полировальной станции МЕСАТЕСН 234.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков и твердых сплавов проводили на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия), CuK α -излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны (λ) 1.5418 Å, диапазон углов съемки 10–80°, шаг сканирования 0,02°, скорость регистрации спектров – 5 °/мин.

Элементный состав исследуемых образцов порошков и ТС определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции на приборе Shimadzu EDX 7000 HS (Япония).

Распределение частиц порошков по размерам (гранулометрический состав) определяли на лазерном анализаторе Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT (Fritsch, Германия). Для каждого образца замеры проводились 3 раза, далее результаты усреднялись.

Исследование микроструктуры проводили на металлографическом микроскопе Nikon ECLIPSE MA200 и растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi S3400N, с приставкой для энергодисперсионного (ЭДС) анализа Bruker (Германия).

Измерение удельной плотности спеченных образцов проводили методом гидростатического взвешивания на весах Adventurer™ OHAUS Corporation (США). Расчет относительной плотности от теоретического значения плотности образцов сплава проводили по формуле (2.3):

$$RD(5\%) = \frac{100}{\frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2}} \quad (2.3)$$

, где ω – массовая доля компонента; ρ – теоретическая плотность компонента.

Вязкость разрушения рассчитана в соответствии с ISO 28079:2009.

Измерения твердости. Твердость по Виккерсу измерялась в соответствии с ISO 6507-1:2018 с помощью универсального твердомера OMNITEST при нагрузке HV30. Твердость по Роквеллу измерялась в соответствии с ИСО 6507-1:2016 с помощью универсального твердомера OMNITEST при нагрузке HRA.

Измерение микротвердости проводилось с нагрузкой HV0.5 (4.903 Н) на автоматическом микротвердомере Shimadzu HNV-G-FA-D. Для измерения микротвердости на исследуемой поверхности металлографического шлифа наносилось произвольно не менее 15 отпечатков (микроиндентирований) с последующим их измерением, определением микротвердости и статистической обработкой полученных результатов. Для косвенной оценки прочностной

микронеоднородности материала использован один из инструментов статистического анализа – метод визуализации данных на диаграммах размаха. Диаграммы размаха широко распространены как один из инструментов прикладной описательной (дескриптивной) статистики, и хорошо зарекомендовали себя при анализе массивов данных при решении задач и описании результатов различных технических приложений в отношении работы с керамическими материалами [122, 123].

Предел прочности на изгиб был измерен в соответствии с ISO 3327–2009 с использованием специально изготовленных образцов на разрывной машине Autograph AG-X Plus 50 (Shimadzu, Япония), скорость нагрузки 0,5 мм/мин.

Средние размеры зерен WC в сплаве определялись путем усреднения отдельных длин перехвата с использованием параллельных прямых тестовых линий, нанесенных случайным образом на структуру в соответствии с ASTM E112–13).

ГЛАВА 3. ИЗГОТОВЛЕНИЕ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ МЕТОДАМИ МЕХАНОСИНТЕЗА/АКТИВАЦИИ

При обсуждении закономерностей процесса прессования и консолидации порошкового сырья спеканием возникает необходимость учитывать специфические особенности реальных кристаллических макро- и наноразмерных тел, в частности, обусловленные дисперсностью и морфологией исходных компонентов смеси композиции порошка. В *главе 3* исследованы процессы изготовления порошков смесевых композиций с применением методов ВМС и МА. Рассмотрен ВМС порошков WC и TiC, а также влияние МА на морфологию и распределение частиц по размерам для стартовых порошков следующих композиций: WC-10мас.%Co, WC-10мас.%Fe, WC-10мас.%Ni, WC-8мас.%Ni-8мас.%Fe, WC-5мас.%TiC-10мас.%Co и WC-4мас.%TiC-3мас.%TaC-12мас.%Co. Представлены сведения о механизме размола исходных порошков в процессе получения стартовых композиций для консолидации порошковых материалов ИПС в ТС. Изучены изменения гранулометрического состава стартовых порошков в процессе МА.

3.1 Высокотемпературный механохимический синтез WC

Для получения наноразмерной фракции в составе порошковой композиции WC, полученной по технологии ВМС, в процессе шарового измельчения в исходную шихту смеси исходных компонентов (WO_3 , Mg, $C_{(сажа)}$) был добавлен ПММА. В процессе ВМС вводимый ПММА выступает в качестве высокомолекулярного органического соединения, облегчающего и обеспечивающего дополнительное диспергирование механоактивируемой смеси. ПММА характеризуется дефицитом связанного кислорода и обладает относительно низкой энергией активации термодеструкции (60 ккал/моль), а, следовательно, и механодеструкции. Это свойство ПММА позволяет в процессе размола снижать энергетические затраты на механокрекинг органической среды с образованием летучих составляющих [143–149]. Высокие энергии, вырабатываемые в процессе вибрационной обработки исходной шихты, приводят к разложению твердофазного ПММА на летучие компоненты. Продукты

механодеструкции ПММА проникают в микротрещины и полимеризуясь на их гранях образуют высокомолекулярные продукты, которые при увеличении своего объема стремятся превзойти объем полости микротрещины [150]. Отток полимерного продукта подавляется адгезией к твердой поверхности, что приводит к росту напряжений в области микротрещины и способствует продвижению фронта трещины внутрь частицы. Кинетика роста трещин регулируется скоростью механохимических процессов и концентрацией продуктов деструкции полимера, образующихся в условиях шарового размола [151]. Время задержки момента реакции ВМС увеличивается с повышением концентрации вводимого ПММА (таблица 3.1), из-за демпфирования высвобождаемой энергии механоактивации ПММА и продуктами его деструкции. В результате для создания необходимых энергетических условий необходимо подводить дополнительно некоторое количество энергии, что достигается при более длительном времени размола.

Таблица 3.1 – Состав исходной шихты композиции $WO_3+Mg+C_{(сажа)}$ -ПММА и параметры размола ВМС.

ПММА содержание в отношении WO_3+Mg+C , мас. %	Время задержки реакции ВМС, сек.	Температура внешней стенки размольного механореактора, °С
–	255	130
1	328	134
2	346	144
3	426	156

Согласно результатам, представленным в работе [150], усиление адсорбции газов на поверхности твердых тел при МА в ряде случаев сопровождается проникновением молекул газа внутрь механически искаженной решетки. Таким образом, твердофазный ПММА в составе исходной шихты в процессе ВМС является не только источником избыточного углерода, необходимого для полноты протекания реакции образования монокарбида вольфрама WC , но и дополнительно стимулирует образование дефектов на поверхности частиц WC . Накопленные дефекты распознаются морфологически как трещины на гранях частиц WC . Развитие дефектов дополнительным механическим стимулированием позволяет при сравнительно малой интенсивности и продолжительности воздействия

существенно влиять на дисперсионный состав. Последнее можно считать одним из основных преимуществ получения порошка WC методом ВМС.

После размола в качестве основного побочного продукта реакции образуется MgO, удаление которого требует многоступенчатой обработки в различных растворах, включая возможность повышения эффективности за счет гидротермальных (ГТ) условий отмывки.

На рисунке 3.1 показана морфология частиц до и после обработки в 15 %-ном растворе HCl в ГТ условиях при температуре 130 °С, и давлении ~2 атм. Поверхность крупных частиц в подготовленном порошке до обработки HCl образована из агломератов более мелких (<1 мкм) частиц (рисунок 3.1а). Обработка порошка в HCl удаляет остатки MgO. Растворение MgO изменяет морфологию частиц и обеспечивает дополнительное химическое диспергирование всей фракции порошка за счет деагломерации частиц, образованных при участии MgO. При этом следует отметить, что очищенные от MgO частицы обладают формой, близкой к глобулярной (следствие оплавления). Оплавление частиц вызвано условиями локальных сверхвысоких температур в участках реакции в смеси при ВМС. Достигнутые морфология и размер частиц являются особенностью ВМС, который включает высокоэнергетическое измельчение для получения мелких частиц в сочетании с высокой температурой, приводящей к агрегации частиц [151].

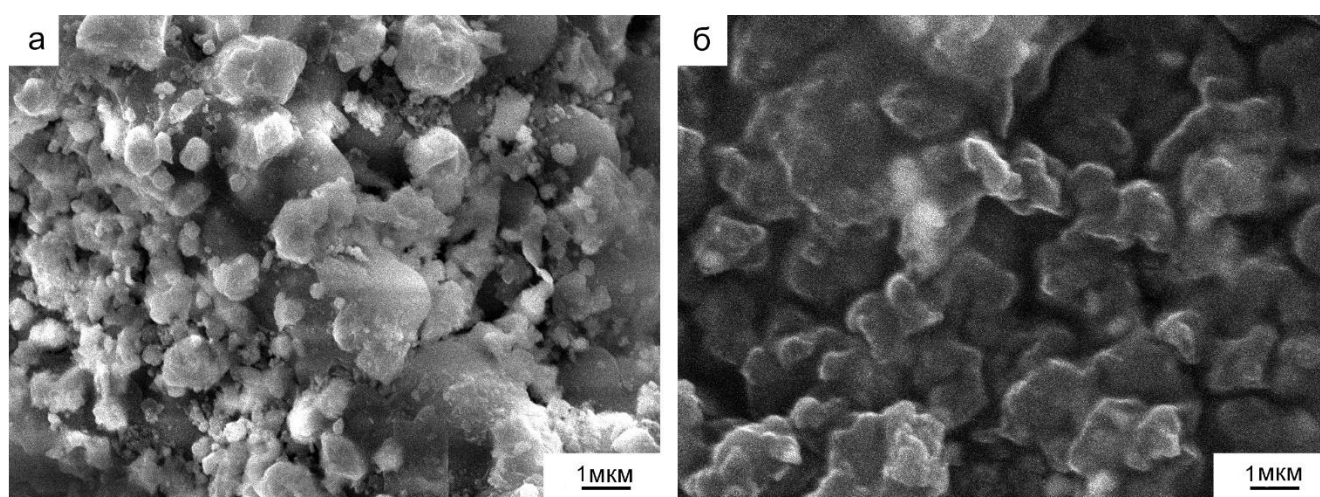


Рисунок 3.1 – Морфология частиц порошка WC, полученного ВМС полимерсодержащей шихты $WO_3+Mg+C_{(сажа)}$ -ПММА в концентрации 3 мас.% ПММА: а – до обработки (отмывки) в растворе HCl; б – после обработки в HCl.

По данным РФА (рисунок 3.2), интенсивность пика нежелательной фазы полукарбида W_2C обратно пропорциональна концентрации вводимого в сухую смесь ПММА. Оптимальная концентрация ПММА, соответствующая отсутствию W_2C , составляет 3 мас.% от общего количества смеси $WO_3+Mg+C_{(сажа)}$, что свидетельствует о вовлечении в реакцию всего остаточного углерода. Дальнейшее увеличение концентрации ПММА в исходной шихте нецелесообразно, так как после окончания синтеза на внутренних стенках размольной камеры остается непрореагировавший углерод, который попадая в порошковую смесь после его дальнейшей обработки в HCl «всплывает» на поверхности раствора и требует дальнейшего механического отделения. Последнее с учетом возможной дальнейшей имплементации описанного метода в производственной практике получения порошка методом ВМС в промышленных масштабах однозначно затребует введения еще одного технологического этапа очистки порошка WC от примесей (фильтрация), который будет отличаться трудоемкостью процесса.

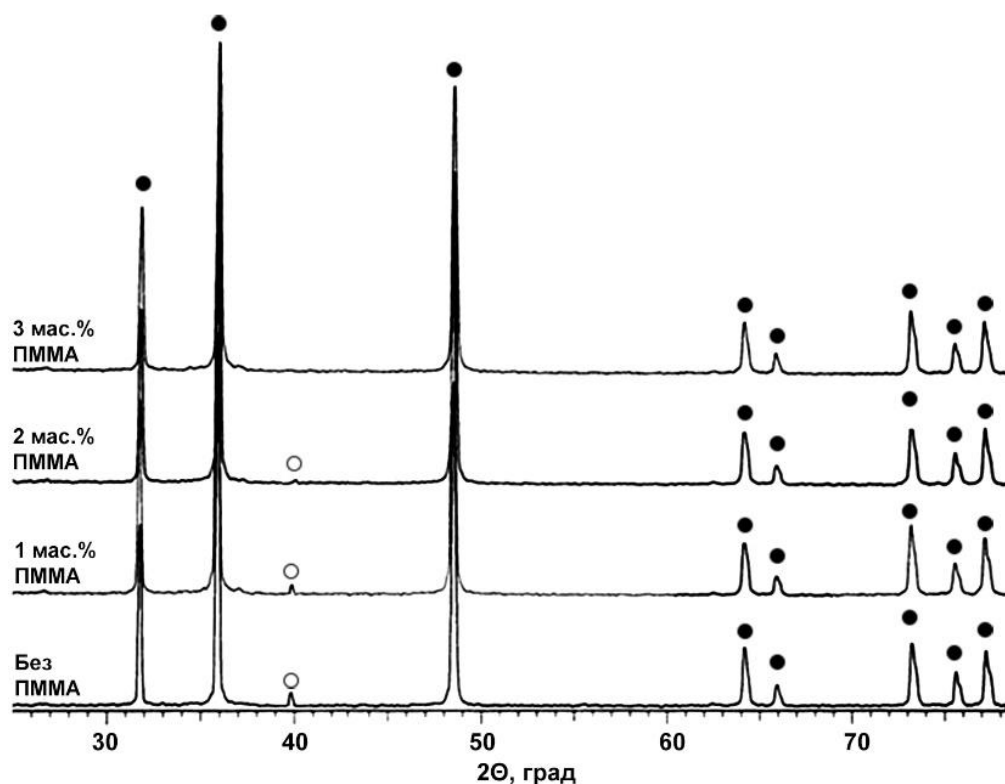


Рисунок 3.2 – Фазовый состав порошков WC (● – WC; ○ – W_2C), полученных методом ВМС полимерсодержащей шихты $WO_3+Mg+C_{(сажа)}$ -ПММА при различных концентрациях ПММА.

3.2 Механизм размола марочного порошка WC при механической активации

Для определения интенсивности размола и установления механизма измельчения частиц WC в процессе МА, исходный марочный порошок WC был последовательно механически активирован размолом на 1-м, 3-х и 7-ми циклах с достижением среднего размера частиц <10 мкм. Результаты гранулометрического состава (распределения частиц по размерам) полученных порошков WC представлен на рисунке 3.3.

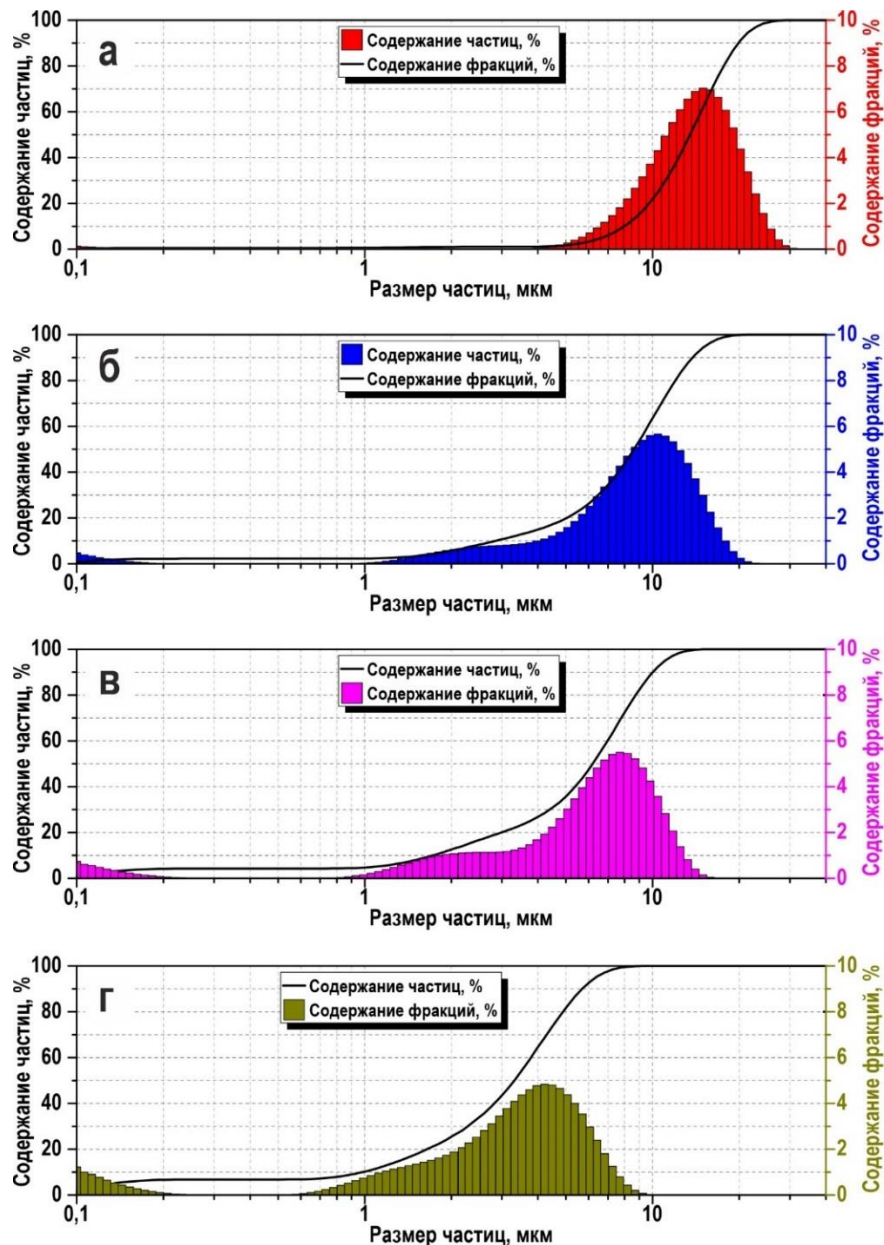


Рисунок 3.3 – Изменение гранулометрического состава частиц марочного порошка WC в процессе механической активации: *а* – исходный марочный порошок WC; *б* – 1 цикл размола; *в* – 3 цикла размола; *г* – 7 циклов размола.

На рисунке 3.4 представлены РЭМ изображения морфологии активированных порошков WC при различном количестве циклов размола.

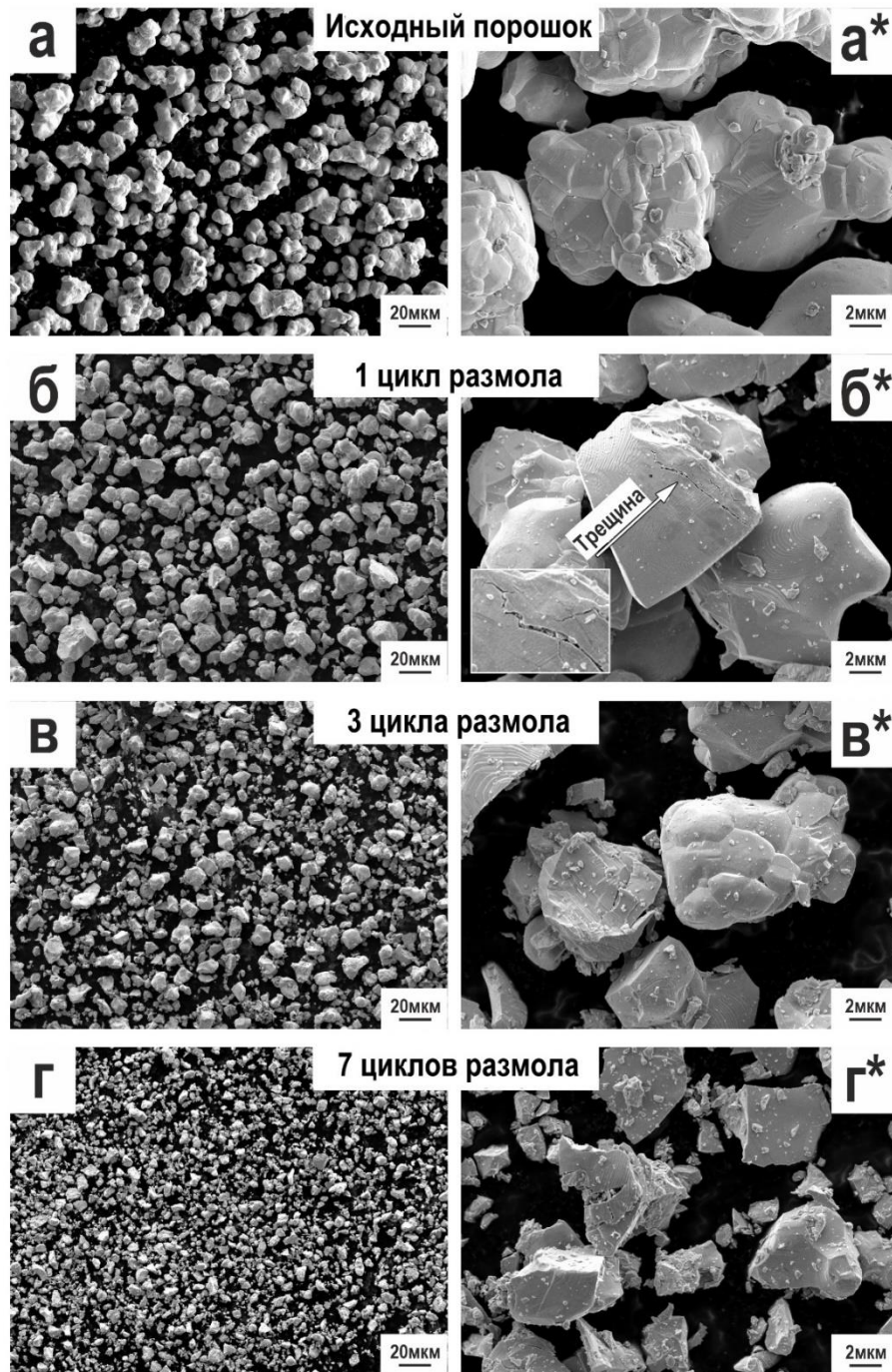


Рисунок 3.4 – Изменение морфологии частиц WC в процессе механической активации: *а, а** – исходный марочный порошок WC; *б, б** – 1 цикл размола; *в, в** – 3 цикла размола; *г, г** – 7 циклов размола.

Результаты исследования гранулометрического состава и морфологии частиц порошков в процессе МА показывают, что процесс деагломерации крупных частиц с оплавленными краями исходного порошка WC сопровождается образованием

частиц WC осколочной формы (рисунок 3.4б,б*). Измельчение частиц WC происходит с сопутствующим процессу образованием трещин, которые возникают в результате механического воздействия размольных тел на частицы порошков (рисунок 3.4б*). Размол обеспечивает концентрацию напряжений в частицах. В некоторый момент напряжение в узлах трещин оказывается равно силе сцепления между атомами. В таком случае обеспечиваются условия для продолжения роста трещины, она становится нестабильной, что в конечном итоге приводит к разрушению частицы. По мере продолжения измельчения порошка образуется большое количество мелких фрагментов, демонстрирующих высокий уровень агломерации исходного порошка (рисунок 3.4г,г*).

На рисунок 3.4б* (вставка) на РЭМ изображении показано присутствие наноразмерных частиц WC внутри трещин. Из обширной производственной практики смешивания порошковых смесей известно, что трудности получения совершенного перемешивания быстро возрастают с увеличением разности размеров частиц различных сортов. Эти трудности тем более велики при смешивании активированных порошков различных размеров, так как поверхность частиц в этом случае весьма развита и мелкие частицы одного размерного сорта склонны агломерироваться с крупными частицами другого сорта, механически попадая в участки впадин и трещин более крупных частиц [84]. Таким образом, попадание более мелких частиц WC в трещины более крупных частиц WC может оказывать дополнительное влияние на развитие трещин за счет того, что их попадание в тупиковые области трещин способствует дополнительной аккумуляции напряжений в материале на микроуровне.

3.3 Механическая активация стартовых порошков смесевых композиций вольфрамовых сплавов с металлическим связующим

3.3.1 WC–10мас.%Co

Гранулометрический состав порошка WC–10мас.%Co после семи циклов размола представлен фракционным составом из частиц в размерном диапазоне от 0,1 до 10 мкм (рисунок 3.5). Частицы нанометрического диапазона (до 200 нм) составляют менее 3 % от всего объема полученного порошка, основная фракция

представлена частицами в диапазоне 1–10 мкм. Показано, что при размоле средний размер частиц уменьшается на 30 % от среднего размера частиц WC в исходной порошковой смеси. Результаты исследования гранулометрического состава подтверждаются результатами РЭМ (рисунок 3.6).

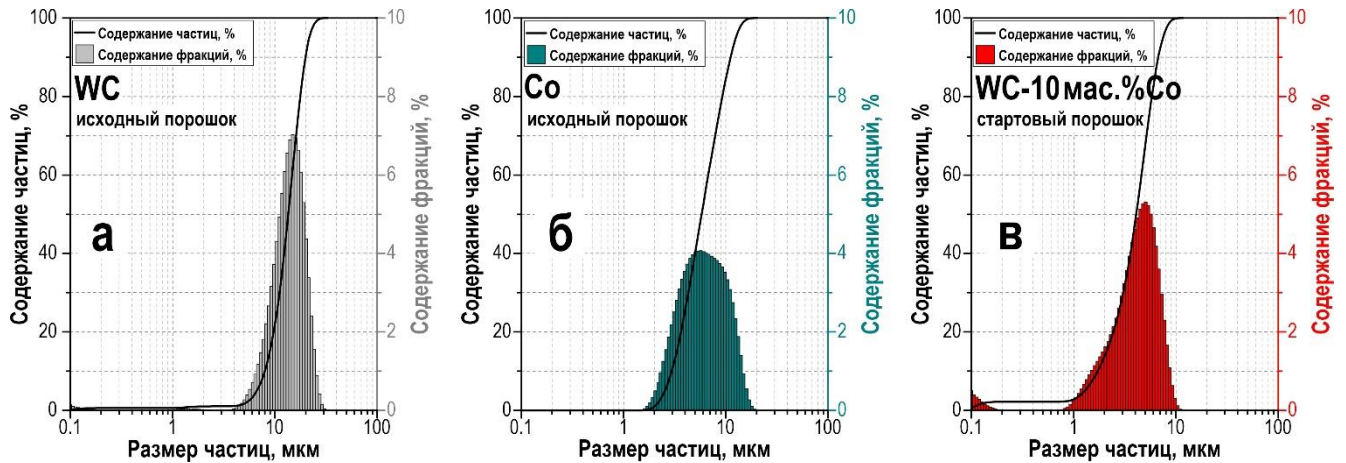


Рисунок 3.5 – Гранулометрический состав исходных порошков WC и Co, а также их смесевой композиции после механической активации.

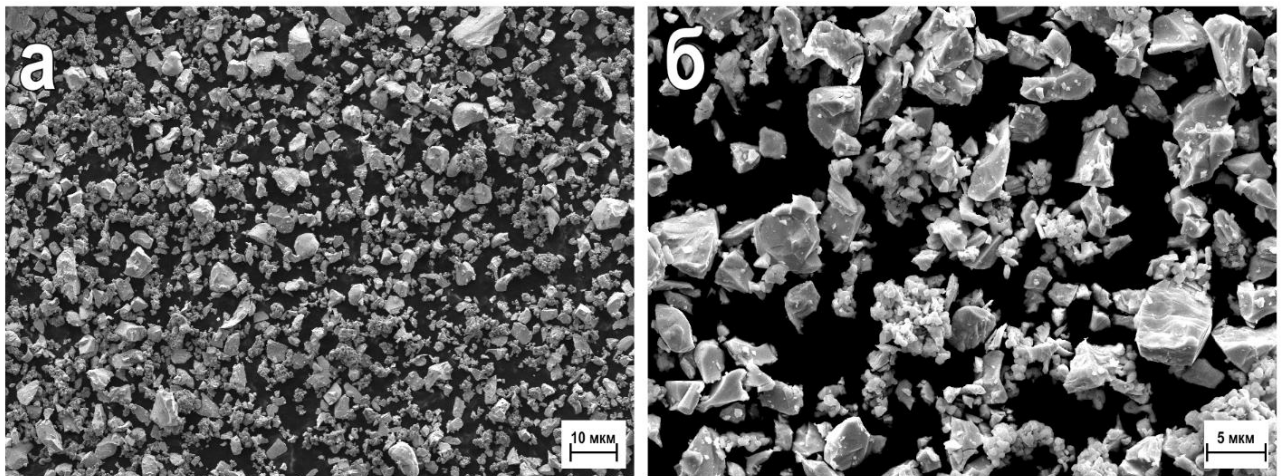


Рисунок 3.6 – Механически активированный порошок композиции WC-10мас.%Co.

Исходя из анализа гранулометрического состава и морфологии частиц можно сделать нижеследующие выводы: (1) исходные порошки WC и Co в процессе совместного перемешивания эффективно измельчаются до размера диапазона частиц WC; (2) в процессе перемешивания порошки насыщаются частицами WC размером <200 нм, что подтверждается их образованием на аналогичных режимах

размола WC в отсутствие связующего (рисунок 3.4); (3) эффект вводимого в состав связующего на основе Co не имеет значительного влияния на образование в составе фракции наноразмерной компоненты (демпфирующий эффект не наблюдается).

3.3.2 WC–10мас.%Fe

На рисунке 3.7 и на рисунке 3.8 представлены гранулометрический состав и РЭМ изображения частиц порошка металлического связующего на основе Fe в его исходном виде.

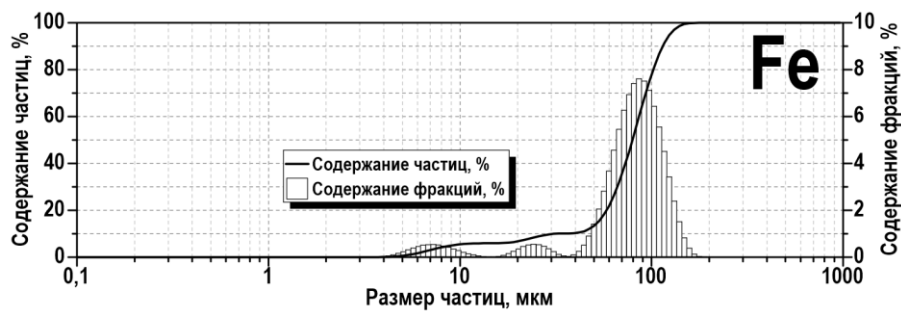


Рисунок 3.7 – Гранулометрический состав связующего на основе марочного порошка металлического Fe.

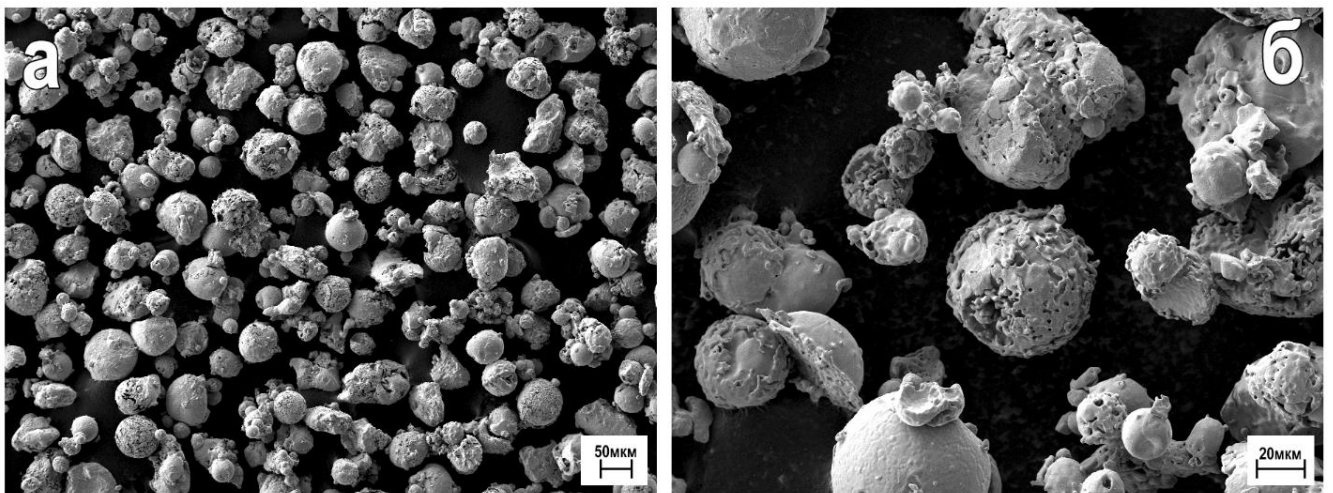


Рисунок 3.8 – РЭМ изображения частиц порошка Fe в его исходном виде.

На рисунке 3.9 представлен гранулометрический состав и морфология частиц стартового порошка смеси композиции WC–10мас.%Fe, полученной в результате МА.

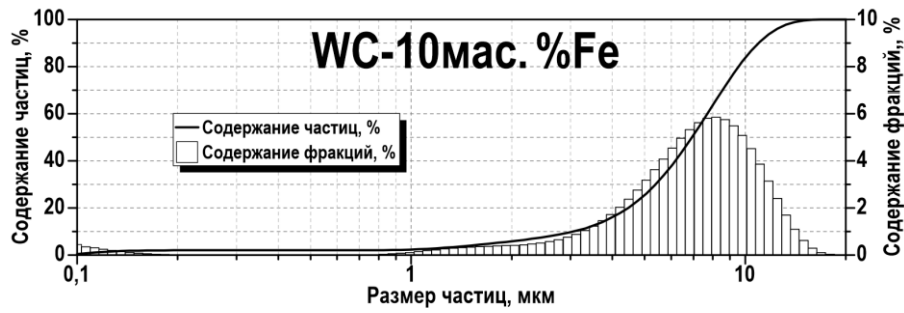


Рисунок 3.9 – Градулометрический состав смеси WC-10мас.%Fe после механической активации.

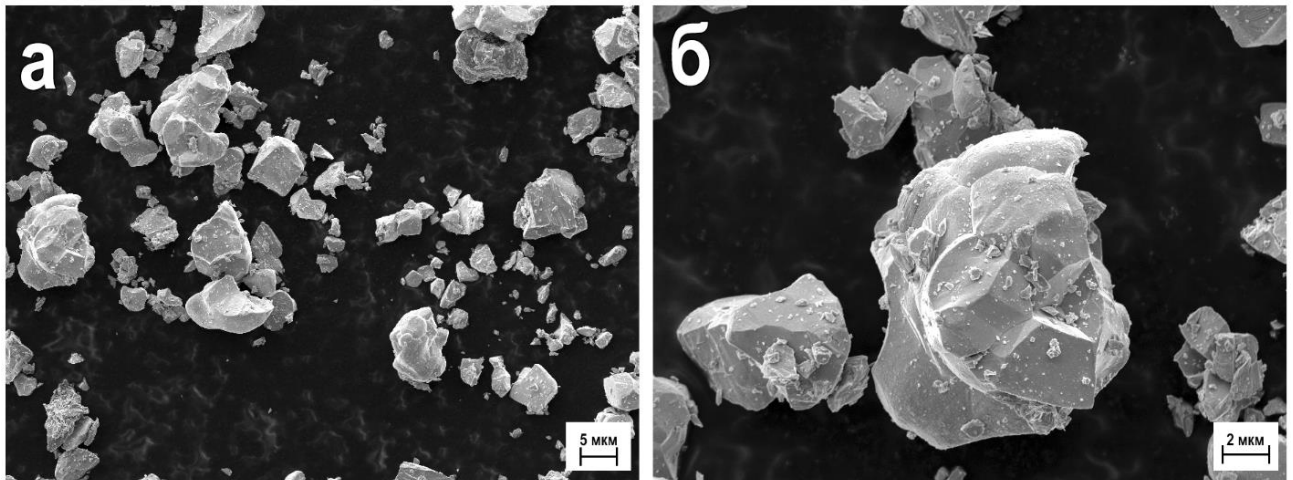


Рисунок 3.10 – РЭМ изображения стартового порошка смеси WC-10мас.%Fe после механической активации.

В процессе механической активации градулометрический состав порошковой смеси WC-10мас.%Fe изменяется в сторону уменьшения среднего размера частиц (до 7 мкм). Во фракции высвобождается до 5 % частиц размерностью <1 мкм, большую часть из которых составляют частицы размером <200 нм.

WC-10мас.%Ni

На рисунках 3.11 и 3.12 представлены градулометрический состав и морфология частиц металлического связующего на основе металлического порошка Ni в его исходном виде.

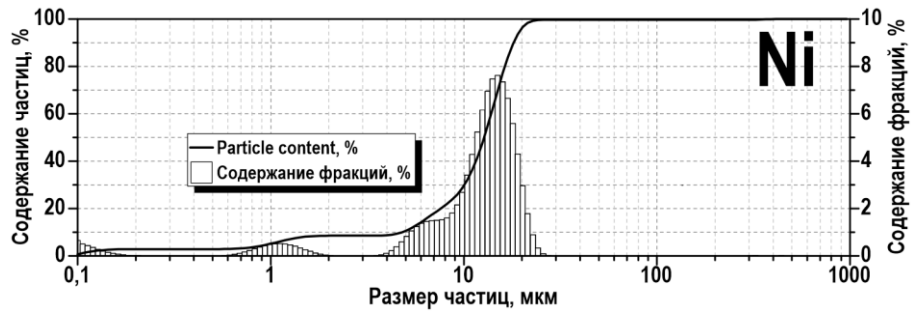


Рисунок 3.11 – Гранулометрический состав связующего на основе марочного порошка металлического Ni.

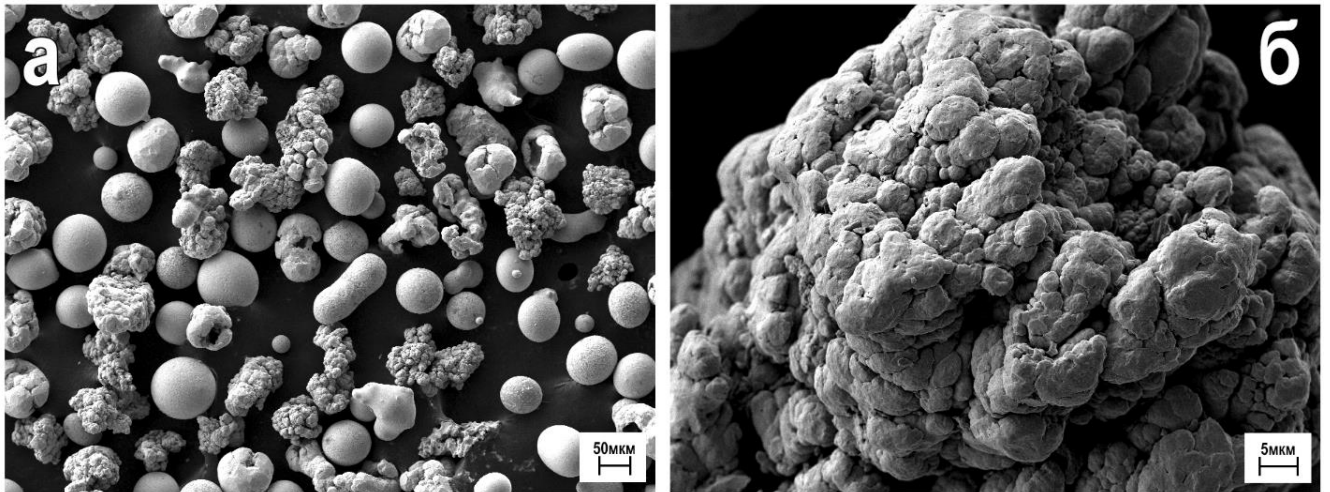


Рисунок 3.12 – РЭМ изображения частиц порошка Ni в его исходном виде.

На рисунке 3.13 и 3.14 представлены гранулометрический состав и морфология частиц стартового порошка смеси композиции WC–10мас.%Ni, полученной в результате МА.

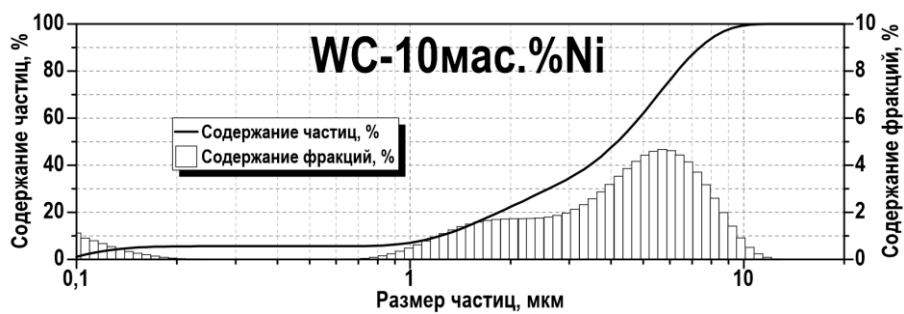


Рисунок 3.13 – РЭМ изображения смеси композиции WC–10мас.%Ni после механической активации.

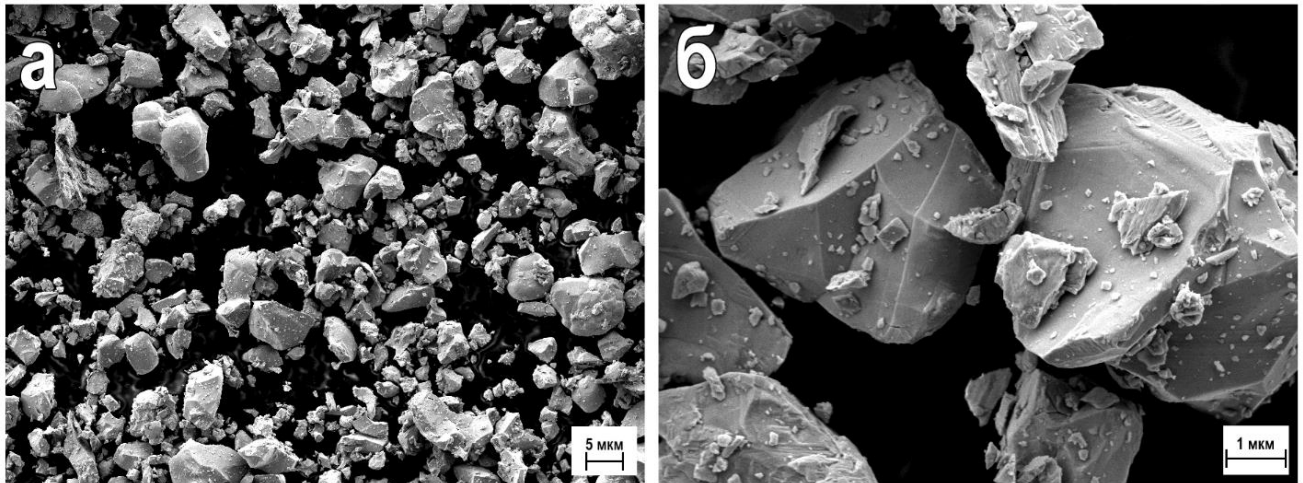


Рисунок 3.14 – РЭМ изображения стартового порошка WC–10мас.%Ni после механической активации.

При МА, которая также, как и в случае с Co и Fe, представляет собой процесс одновременного перемешивания и размола, гранулометрический состав исходной смеси с частицами, среднее значение размера частиц которых составляет ~10,5 мкм, смещается в сторону уменьшения своего размера с высвобождением наночастиц (до 10 % в размерном диапазоне от 100 до 200 нм). Таким образом, совместное перемешивание WC и связующего на основе Ni позволяет получить гранулометрически однородную смесевую композицию, при этом в сравнении с Co и Fe, для композиции со связующим на основе никеля в процессе МА характерно высвобождение большего количества наноразмерной компоненты.

3.3.3 WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe

Синтезированный методом ВМС порошок WC в очищенном от MgO виде был смешан с 8 мас.% Ni и такой же концентрацией Fe. Далее смесь подвергалась МА в планетарной мельнице. Гранулометрический состав порошка WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe имеет бимодальную форму с 5 % частиц размером <1 мм (рисунок 3.14, область Б). Такая фракция порошка, состоящая из частиц субмикронного и микронного размера (рисунок 3.15, область А), весьма выгодна для компактной упаковки при спекании, поскольку пустые промежутки между крупными частицами легко заполняются более мелкими, что повышает плотность конечного консолидированного материала и снижает температуру спекания. РЭМ

изображения показывают, что частицы WC характеризуются фрагментарной формой с оплавленными краями, размер частиц соответствует данным, полученным методом лазерного рассеяния (рисунок 3.14). Также, показано, что самые крупные частицы представляют собой агломераты более мелких. На РЭМ изображениях, подтверждающих результаты гранулометрического исследования, присутствуют частицы как микронного, так и субмикронного размера.

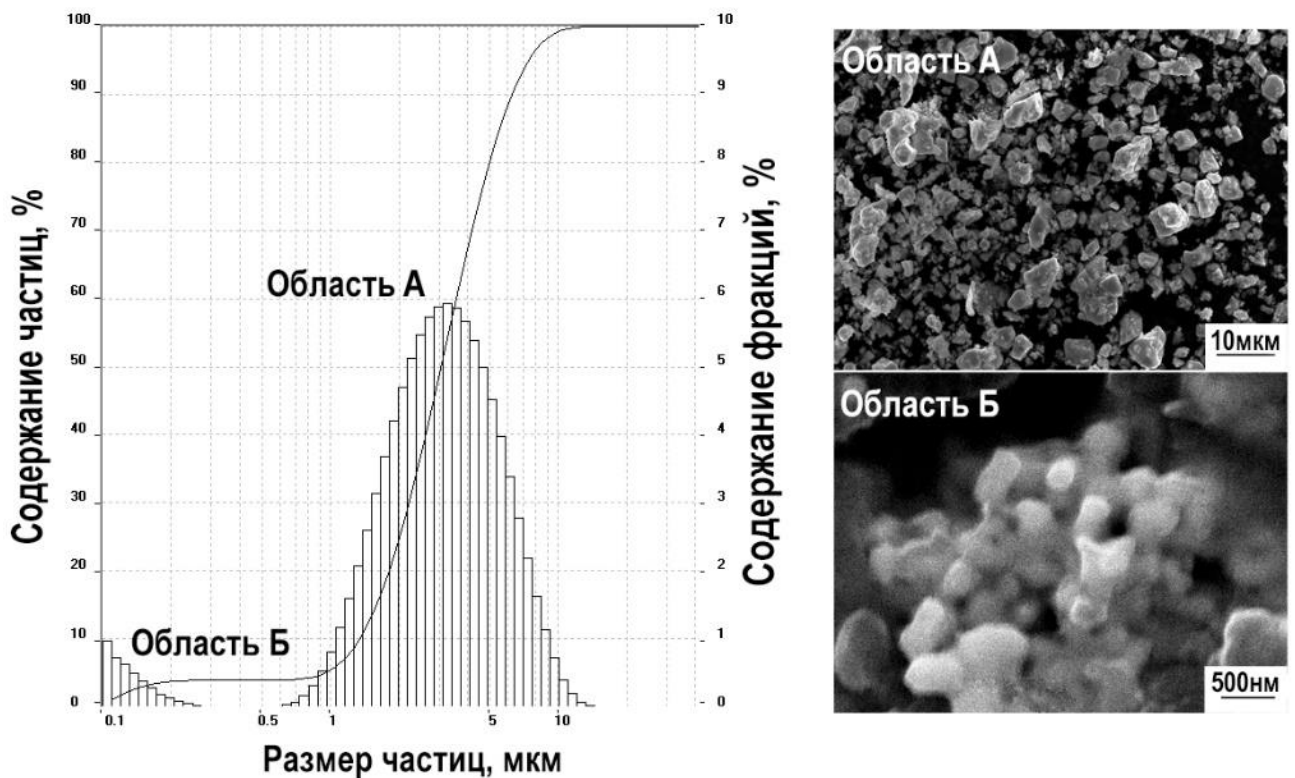


Рисунок 3.15 – Распределение частиц по размерам и РЭМ изображения стартового порошка смесевой композиции WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe (WC синтезирован методом ВМС).

3.4 Механическая активация стартовых порошков смесевых композиций вольфрамовых сплавов с металлическим связующим с повышенной температурой плавления

3.4.1 WC–10мас.%Cr

На рисунке 3.15 и 3.16 представлены гранулометрический состав и морфология частиц (РЭМ изображения) порошка металлического Cr в его исходном виде.



Рисунок 3.15 – Гранулометрический состав порошка металлического Cr.

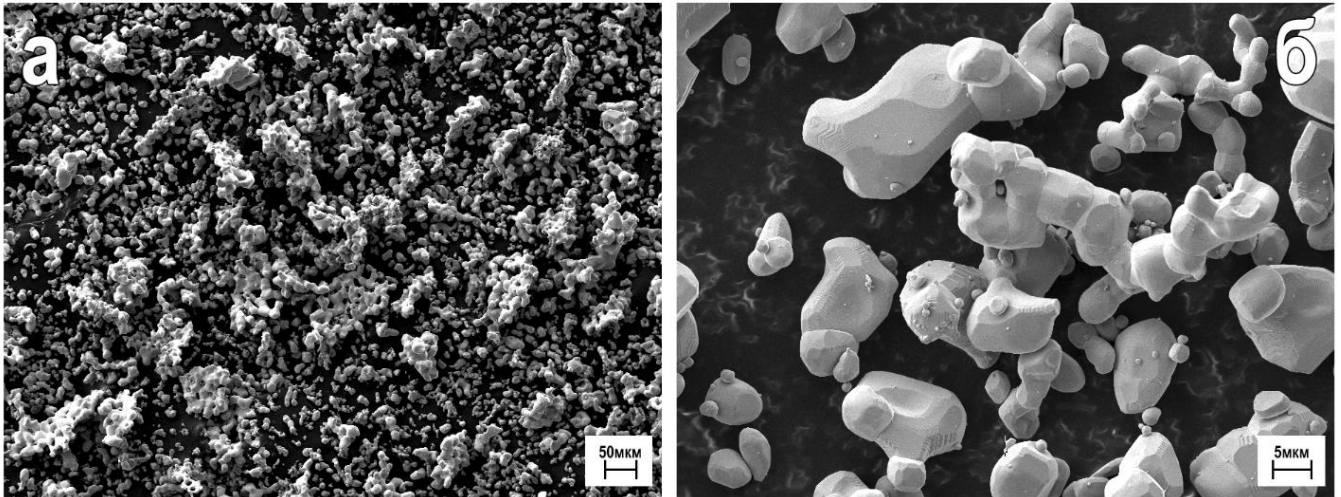


Рисунок 3.16 – РЭМ изображения частиц порошка Cr в его исходном виде.

На рисунке 3.17 и 3.18 представлены гранулометрический состав и морфология частиц стартового порошка смеси композиции WC–10мас.%Cr, полученной в результате МА.

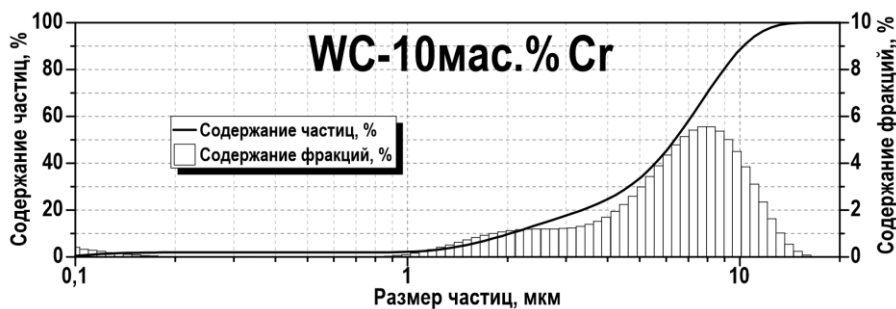


Рисунок 3.17 – Гранулометрический состав порошка смеси композиции WC–10мас.%Cr после механической активации.

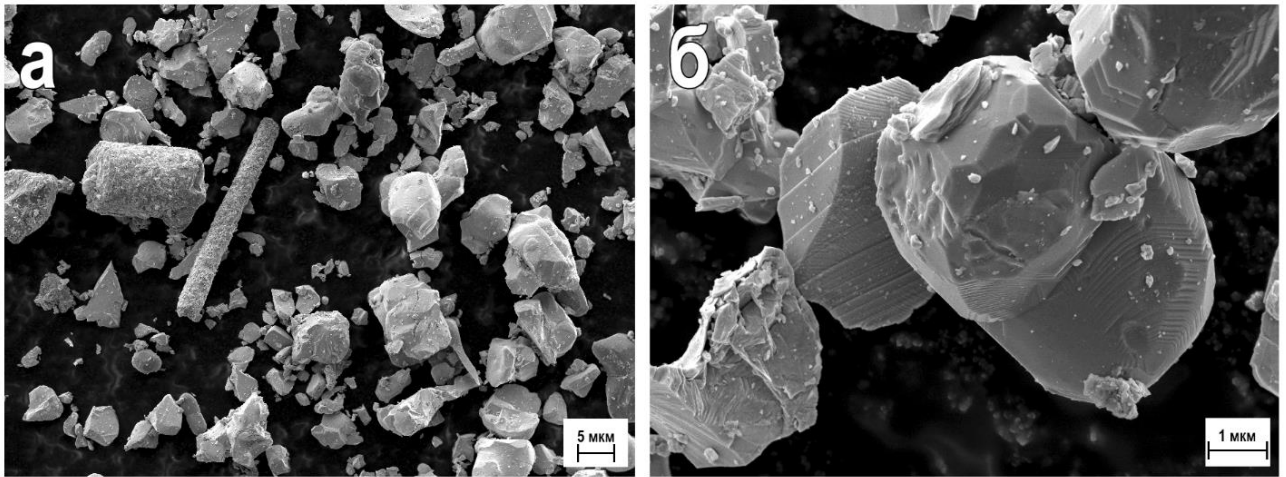


Рисунок 3.18 – РЭМ изображения порошка смешанной композиции WC–10мас.%Cr после механической активации.

3.4.2 WC–10мас.%Ti

Гранулометрический состав (рисунок 3.19) и морфология частиц (рисунок 3.20) металлического связующего на основе порошка Cr показывают, что частицы имеют осколочную форму и представлены в размерном диапазоне от 20 до 150 мкм.

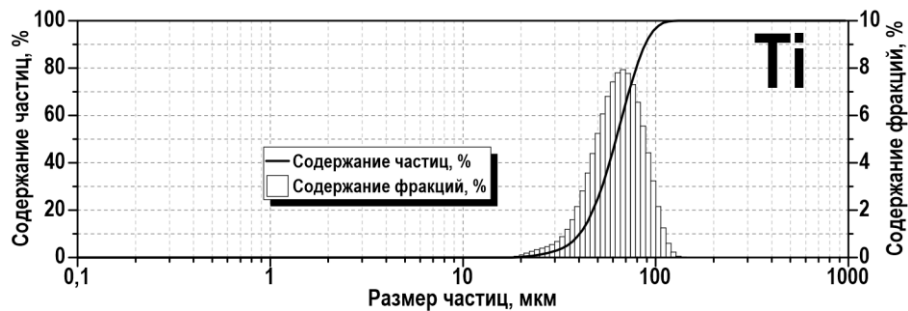


Рисунок 3.19 – Гранулометрический состав порошка металлического Ti.

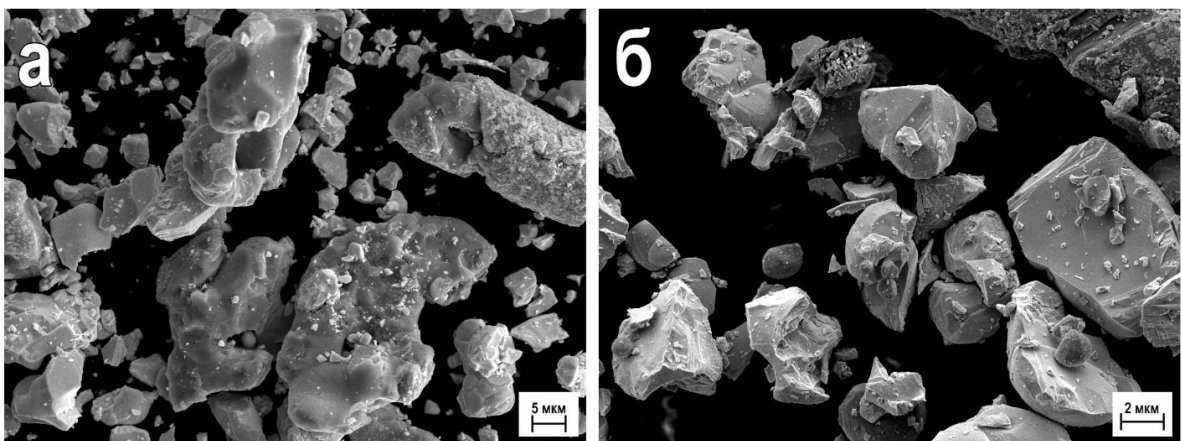


Рисунок 3.20 – РЭМ изображения частиц порошка Ti в его исходном виде.

В результате МА смесевой композиции WC–10мас.%Ti получен стартовый порошок, размерный диапазон которого представлен частицами <20 мкм, со средним размером частиц ~9 мкм, с 5 % содержания наноразмерной компоненты.

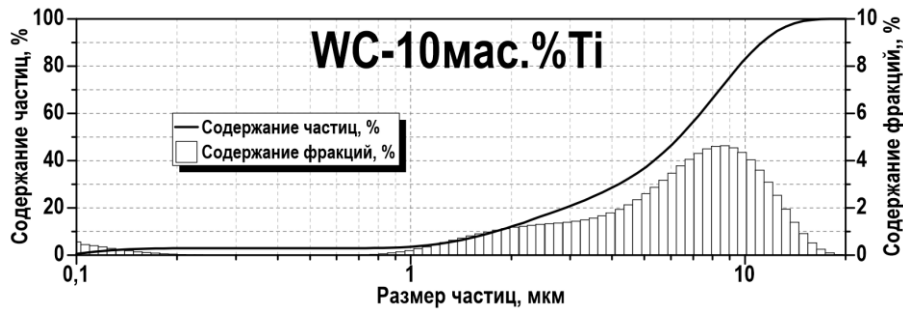


Рисунок 3.21 – РЭМ изображения смесевой композиции WC-10мас.%Ti после механической активации.

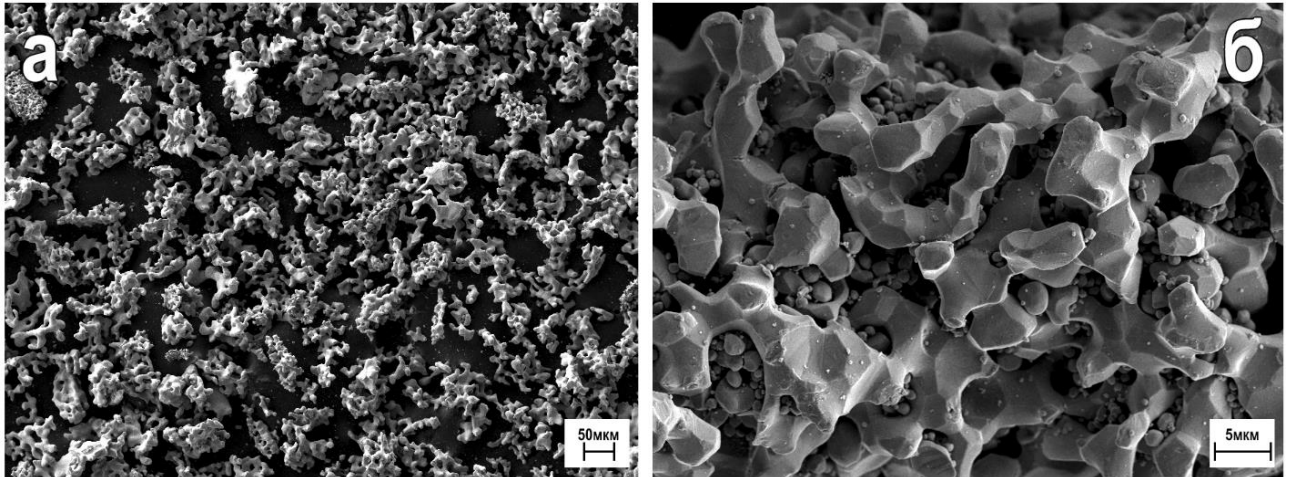


Рисунок 3.22 – РЭМ изображения порошка смесевой композиции WC–10мас.%Ti после МА.

3.5 Механическая активация стартовых порошков смесевых композиций титановольфрамовой и титанотанталовольфрамовые группы

3.5.1 WC–5мас.%TiC–10мас.%Co

На рисунке 3.23 представлен гранулометрический состав порошка TiC, полученного методом ВМС, и продуктов его МА после 1-го, 3-х и 7-ми циклов размола.

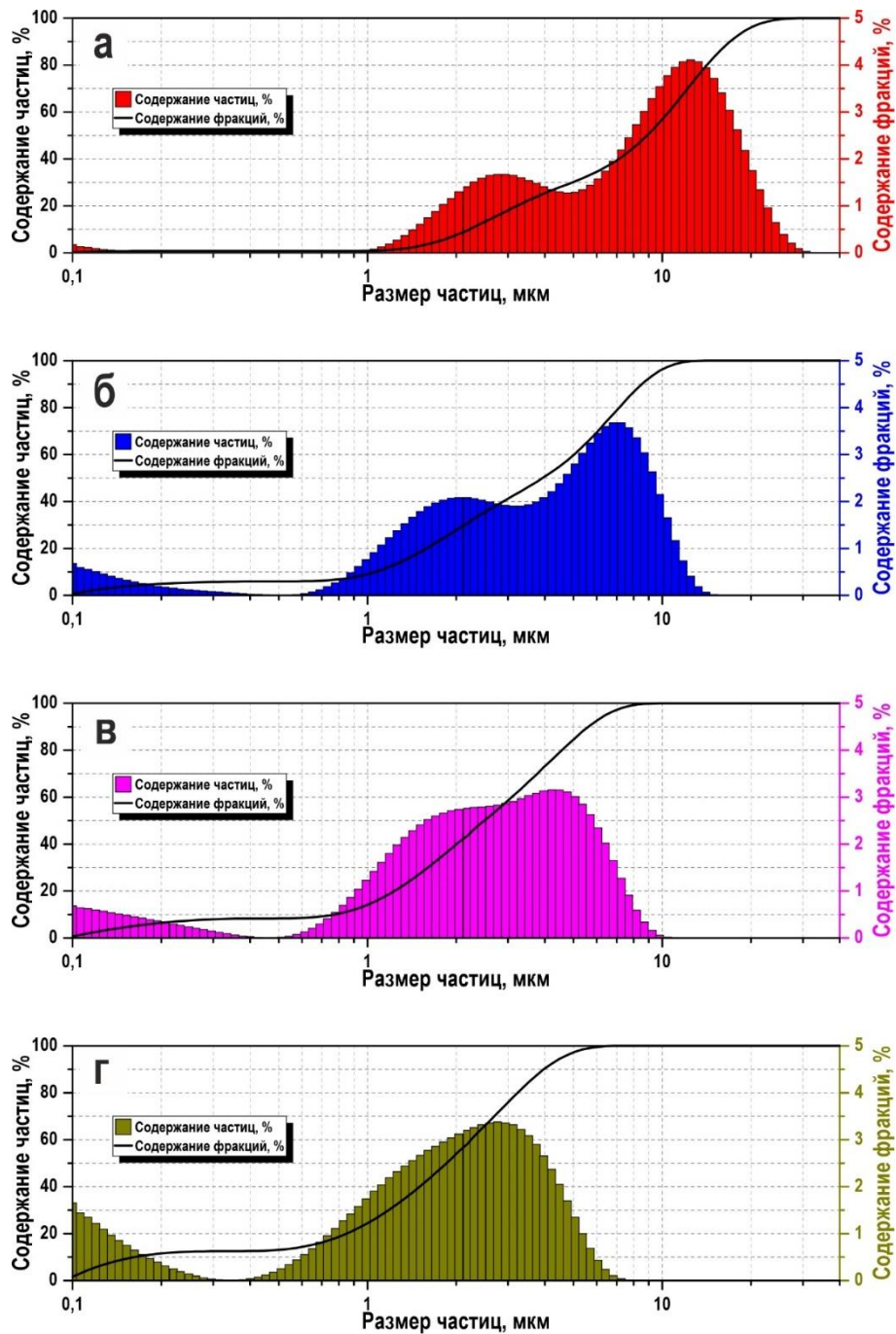


Рисунок 3.23 – Изменение гранулометрического состава частиц порошка TiC, полученного методом ВМС, в процессе МА при различном количестве циклов размола: *а* – исходный марочный порошок WC; *б* – 1 цикл размола; *в* – 3 цикла размола; *г* – 7 циклов размола.

На рисунке 3.24 представлены результаты РФА порошков WC и TiC, полученных методом ВМС, а также кривые РФА марочного порошка Co и смеси композиции WC–5мас.%TiC–10мас.%Co, полученной методом МА.

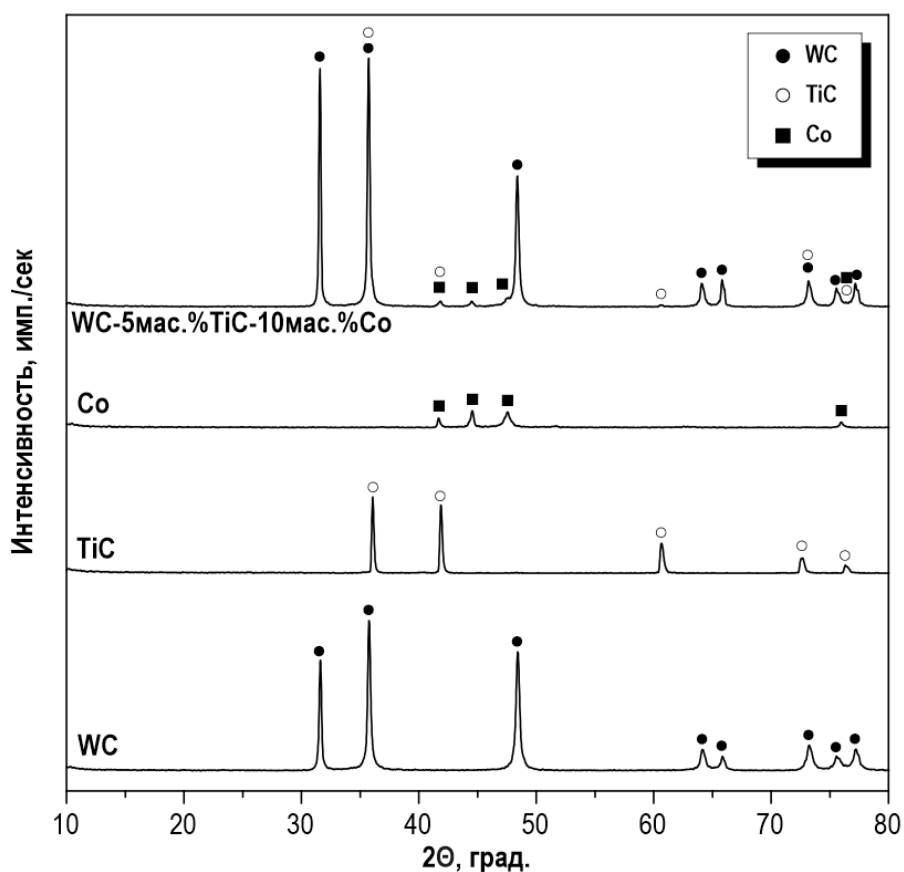


Рисунок 3.24 – Фазовый состав порошков WC, TiC, Co, и их смесевой композиции WC–5мас.%TiC–10мас.%Co после механической активации.

МА при заданных параметрах не приводит к образованию в составе смеси WC–5мас.%TiC–10мас.%Co дополнительных фаз. На кривой РФА после МА наблюдается рост интенсивности пиков WC, что обусловлено деагломерацией крупных частиц WC, что подтверждается РЭМ изображениями, а также наложением пиков TiC. Исчезновение пиков TiC связано с растворением исходные зерен TiC в кобальтовой матрице [77, 152].

Гранулометрический состав порошка WC, полученного ВМС, представлен частицами двух размерных диапазонов (рисунок 3.25): большая часть фракции представлена тонкодисперсными частицами 0,8–7,0 мкм; ~1 % от всего объема частиц занимает ультрадисперсная составляющая 100–200 нм. Частицы WC представлены агломератами сложной формы, сформированными из более мелких частиц (рисунок 3.25а, а*). Фракционный состав TiC (рисунок 2.25), полученного ВМС, состоит из частиц трех размерных диапазонов: микронной фракции двух

диапазонов (0,9–5,0 мкм, 5–21 мкм) и нанометрической фракции (100–200 нм). Нанометрическая фракция составляет ~1 % от всего объема частиц. Использованный в качестве связующего порошок Со представлен монодисперсной фракцией, состоящей из агломератов 1,5–10,6 мкм, образованных субмикронными частицами, преимущественно обладающими овальной (оплавленной) формой (рисунок 3.36в).

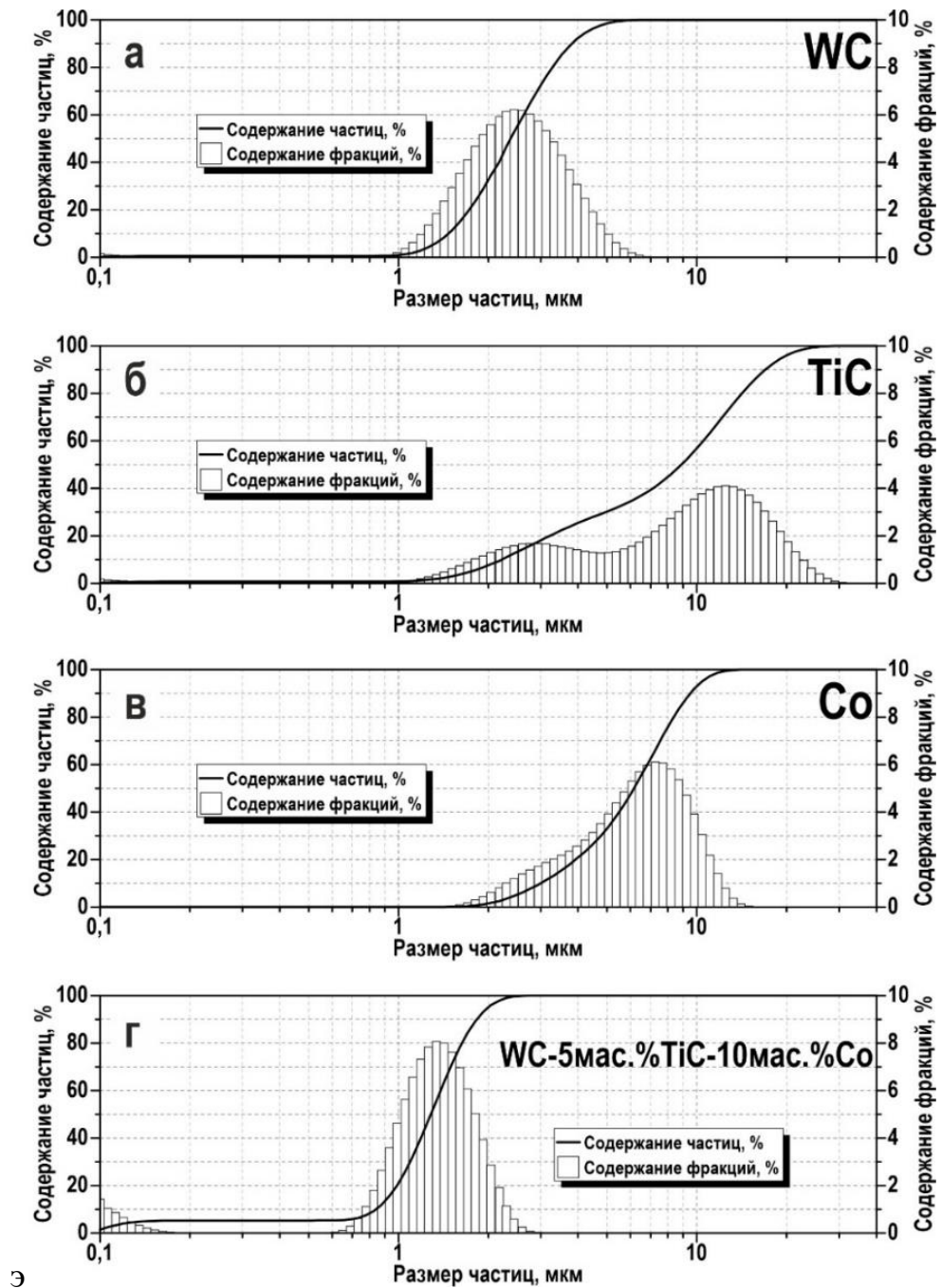


Рисунок 3.25 – Гранулометрический состав исходных порошков (а) WC и (б) TiC и (в) Co, а также (г) смеси композиции WC–5мас.%TiC–10мас.%Со после механической активации.

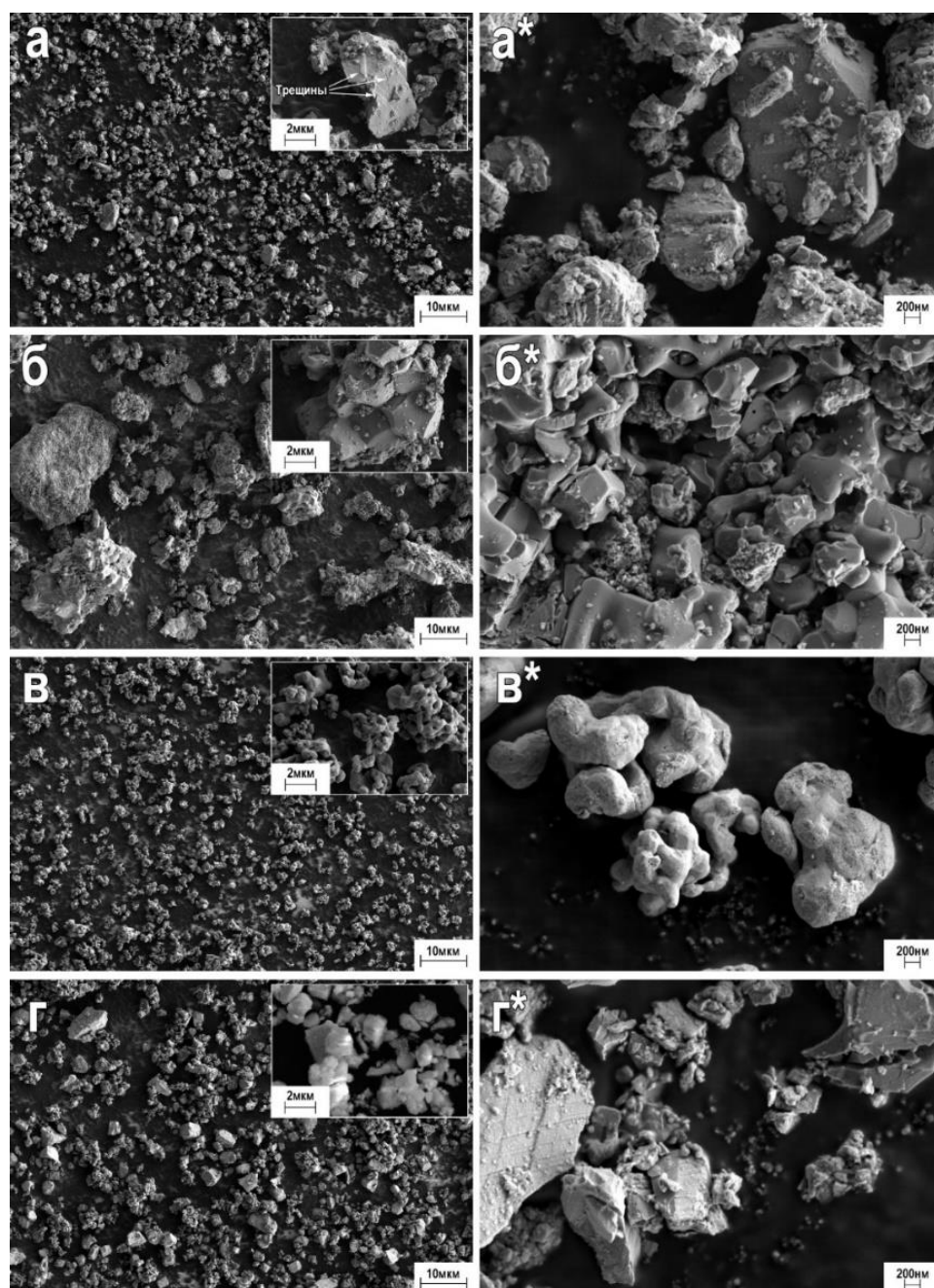


Рисунок 3.26 – Морфология исходных порошков: *a, a** – WC, полученный механохимическим синтезом; *б, б** – TiC, полученный механохимическим синтезом; *в, в** – Co (марочный); *г, г** – композиция WC–5мас.%TiC–10мас.%Co после механической активации.

Взаимодействие между твердыми веществами в процессе дальнейшего ИПС будет происходить не по всему объему реагирующих веществ и даже не по всей их поверхности, а в местах контактов частиц. Поэтому число контактов между реагирующими веществами и их площадь имеют решающее значение для начальной стадии твердофазного процесса. Предварительная механическая

активация, сопровождающаяся измельчением компонентов, предотвращает агрегацию частиц (при агрегации существенно снижается скорость реакции спекания). Результаты анализа гранулометрического состава композиции WC–5мас.%TiC–10мас.%Co (рисунок 3.25) показывают, что сравнительно малая продолжительность механической активации приводит к существенному изменению дисперсности порошковой фракции. В размолотом состоянии композиция WC–5мас.%TiC–10мас.%Co представляет собой тонкодисперсную систему, состоящую на 95 % объема из частиц размером 0,45–1,9 мкм и включающую в себя 5 % объема ультрадисперсных частиц размером 100–190 нм (рисунок 3.25). Микронные частицы карбидов имеют схожую морфологию и размер. Они визуальнo равномерно распределены в объеме фракции в соответствии с пропорцией компонентов WC–5мас.%TiC–10мас.%Co, что подтверждается результатами ЭДС (рисунок 3.27). Схожий размер и морфология частиц WC и TiC будет благоприятно сказываться на формировании фазы твердого раствора (Ti,W)C на периферии зерен WC при дальнейшем спекании [73].

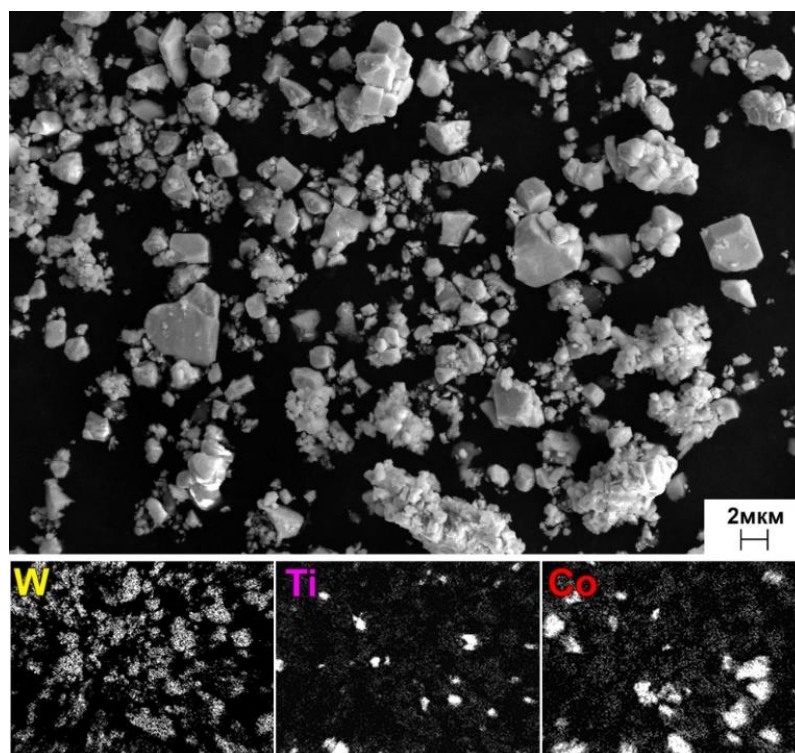


Рисунок 3.27 – Распределение W, Ti и Co по результатам РЭМ ЭДС анализа в порошке смесевой композиции WC–5мас.%TiC–10мас.%Co после механической активации.

3.5.2 WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co

При механической активации порошковой смеси композиции WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co происходит существенное измельчение частиц её компонентов, в результате чего средний размер частиц в активированной смеси достигает значений в 2 мкм (рисунок 3.28). Столь значительное измельчение частиц достигается за счет мелющего воздействия карбидов TiC и TaC. Фазовых новообразований в составе активированной смеси не отмечается (рисунок 3.29).

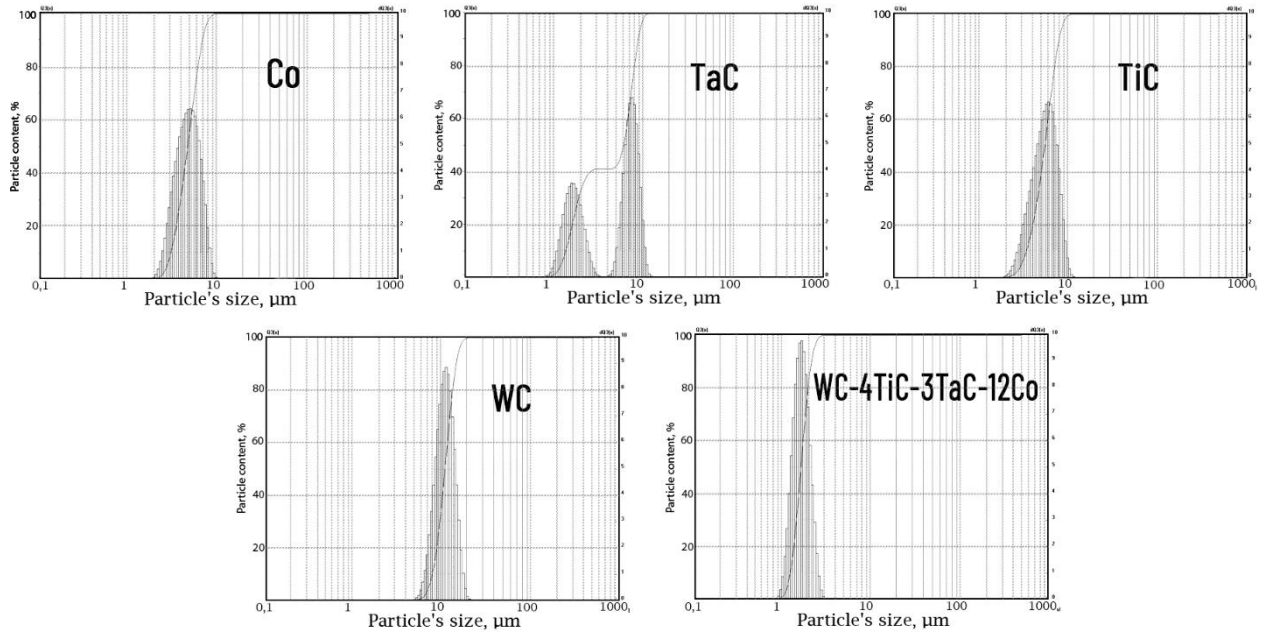


Рисунок 3.28 – Распределение частиц по размерам исходных порошков карбидов WC, TiC, TaC и связующего Co, а также гранулометрический состав механически активированной смеси композиции WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co.

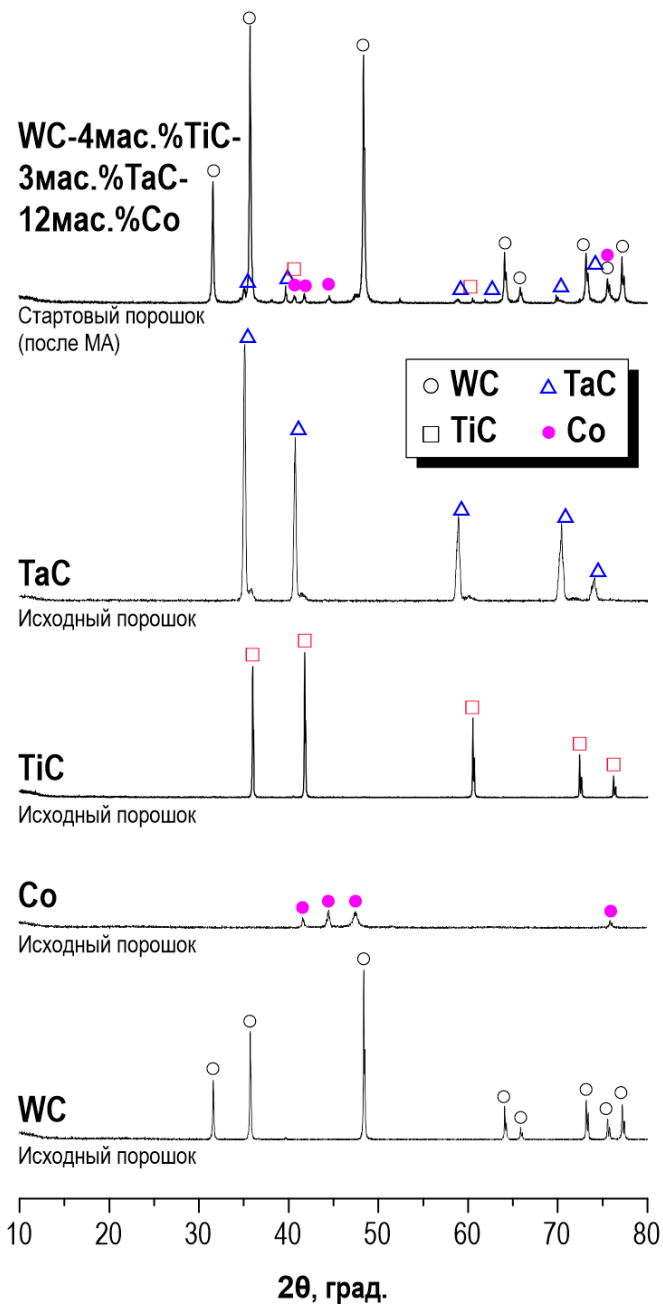


Рисунок 3.29 – Фазовый состав исходных порошков WC, TiC, TaC, порошка марочного Co, и их смеси композиции WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co после механической активации.

Выводы по главе 3

1. В главе 3 исследовано применение метода ВМС для синтеза полидисперсных порошков WC. Показана эффективность одностадийного синтеза WC магнетермическим восстановлением W из ангидрида WO_3 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. Установлено, что в результате ВМС образуются частицы микронного, субмикронного и нанометрического размера, агломерированные в смеси с MgO. Продемонстрирована эффективность удаления MgO в растворе 15 %-ной HCl в ГТ условиях при температуре до 130 °C и P ~2 атм. Показано, что растворение MgO приводит к высвобождению наноразмерных (150–300 нм) частиц WC из спеченных агломератов. РЭМ изображения очищенного от MgO порошка показывают частицы WC с оплавленными краями, что свидетельствует о высокой температуре процесса ВМС в локальных микрообъемах протекающей при ВМС реакции. Установлен гранулометрический состав полученного очищенного порошка WC, который имеет средний размер частиц 3–4 мкм и включает в себя 5 % наночастиц размером ≤ 200 нм. 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.

2. Представлены результаты экспериментальной работы по механической активации с целью модификации гранулометрического состава и морфологии частиц стартовых смесей, представляющих собой порошковые композиции составов 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. Исследовано влияния механической активации на измельчение частиц WC в условиях размолла на планетарной мельнице, проанализированы результаты гранулометрического состава и морфологии частиц. Установлено, что деагломерация крупных частиц с оплавленными краями сопровождается образованием частиц осколочной формы. Показано, что измельчение частиц WC происходит с сопутствующей процессу аккумуляцией напряжений на гранях частиц и образованием трещин. По мере продолжения

измельчения порошка образуется большое количество мелких фрагментов, демонстрирующих высокий уровень агломерации исходного порошка. РЭМ исследованием установлено, что трещины на гранях частиц способны накапливать в себе наноразмерные частицы WC, что является сопутствующей дополнительной причиной диспергирования частиц микронного и субмикронного размеров в процессе МА.

3. Представлены результаты исследования влияния механической активации 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. Исследованием гранулометрического состава установлено, что исходные порошковые смеси в процессе механической активации 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 размолла 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 и с образованием в составе фракции до 9 % наноразмерных частиц.

4. Проведено исследование влияния механической активации порошка TiC, полученного методом ВМС, на измельчение. Определено, что измельчение TiC способствует превращению до 13 % объема частиц в порошковую фракцию с размерным диапазоном частиц <300 нм. Установлено, что механическая активация 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 активации исходных смесей установлен для композиции WC–5%мас.TiC–12мас.%Co, следующая после неё 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. Установлено, что ни для одной из смесей после МА при заданных параметрах и условиях обработки не зарегистрировано образование новых фаз.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИПС ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

4.1 ИПС смесевых композиций WC на основе металлических связующих

4.1.1 WC–10мас.%Co

Кинетика консолидации порошковых смесей WC–10мас.%Co изучена по динамике их уплотнения при нагреве в процессе ИПС до температур спекания 1000, 1100, 1150 и 1200 °C. Изучение кривых зависимости скорости усадки от времени протекания процесса (рисунок 4.1а) при различных температурах изотермического режима (1000, 1100, 1150 и 1200 °C) указывает на схожий характер уплотнения порошковых смесей на начальном этапе (на стадии 1). Независимо от величины скорости спекания, начало интенсивного уплотнения и спекания порошка для всех образцов происходит при температуре 780 ± 2 °C на 3,5 минуте процесса. В низкотемпературной области порошок уплотняется за счет механического воздействия, при котором происходит разрушение и перегруппировка его частиц. Переход в активную стадию спекания происходит в диапазоне температур 900–1060 °C на минутах 5–6,5 процесса. Активное уплотнение при нагреве в этой области температур связано с интенсификацией пластического и ползучего течений в спеченном порошке, а начальная температура активной стадии спекания зависит от скорости нагрева. Усадка образца замедляется после прекращения нагрева. Повышение максимальной температуры спекания с 1000 °C до 1150 °C приводит к заметному увеличению плотности образца. Повышение температуры с 1150 °C до 1200 °C приводит к значительному уплотнению порошка (рисунок 4.1). После достижения температуры 1200 °C дальнейшего уплотнения не происходит. Превышение температуры спекания 1200 °C приводит к выдавливанию расплавленного связующего на периферию спекаемого образца, что обусловлено чрезмерным разогревом Co. На этапе спекания это отчетливо прослеживается на дилатометрической кривой уплотнения образца. Поэтому температуру спекания в 1200 °C для данной композиции следует считать максимальной.

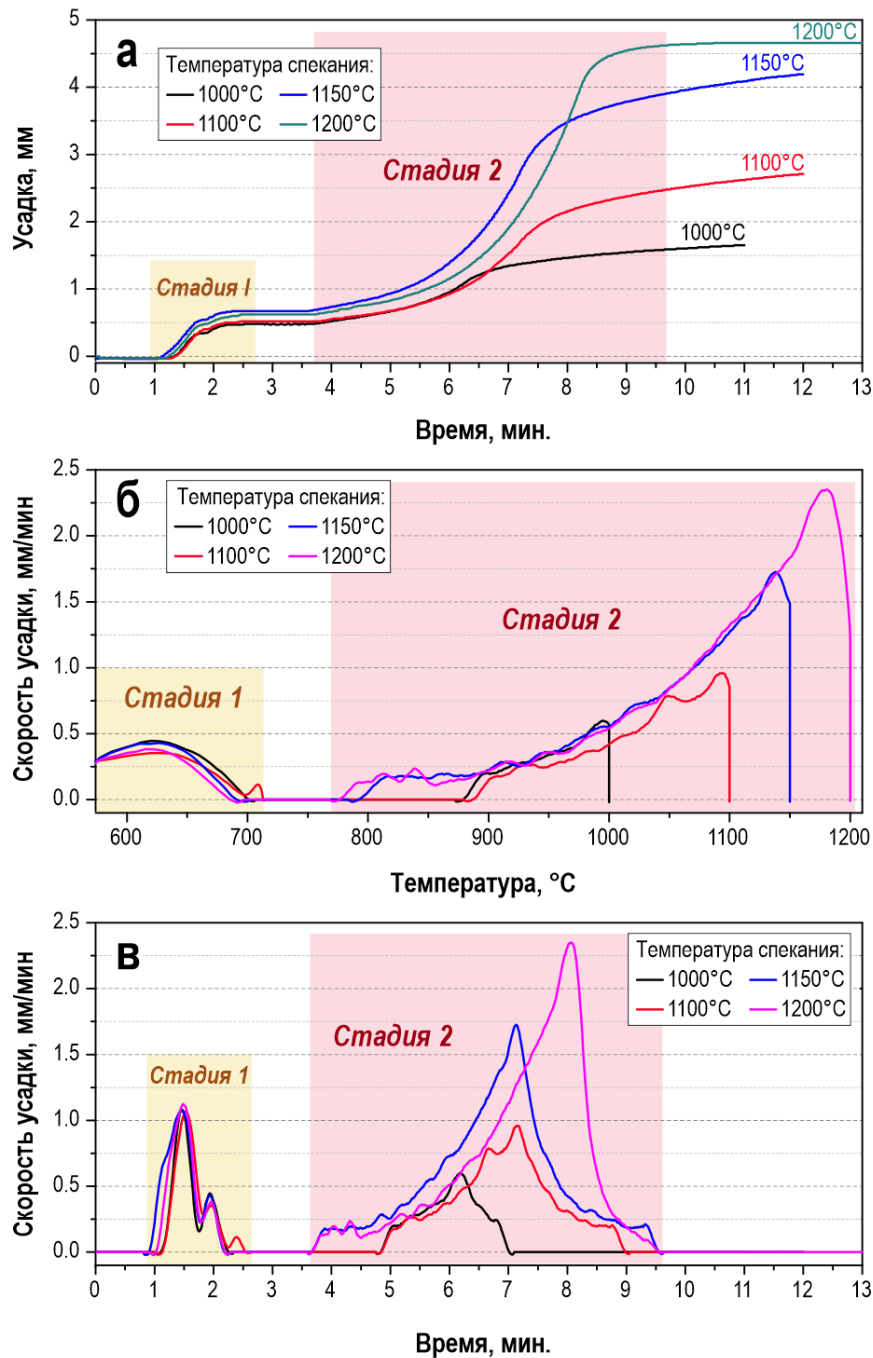


Рисунок 4.1 – Кривые уплотнения композиционной порошковой смеси состава WC–10мас.%Co в процессе ИПС при постоянном давлении прессования 57,3 МПа и различных температурах спекания (1000, 1100, 1150 и 1200 °C): *а* – кривая уплотнения образцов; *б* – скорость усадки в зависимости от температуры; *в* – скорость усадки в зависимости от времени.

Важно отметить, что при пропускании электрического тока через спекаемое вещество излучение энергии аккумулируется на контактах частиц, в следствии чего актуальные температуры в этой области в локальных микрообъемах спекаемой

паковки достигают значения температур, превышающие проектную температуру, а в случае использования в качестве связующего порошкового кобальта, возможно, достигающую температуры его плавления (1495 °С) [153, 154]. Ускоренное уплотнение является следствием синергетического эффекта (комбинации эффектов) разогрева электрическим током, резистивного нагрева вещества, приложения внешнего давления, геометрической перегруппировки компонентов с уменьшением пространства между частицами под воздействием пластической деформации. Эти концентрированные тепловые эффекты на поверхности частиц могут вызывать плавление поверхности.

4.1.2 WC–10мас.%Fe

Динамика и скорость уплотнения ТС композиции WC–10мас.%Fe методом ИПС при температуре спекания 1150 °С представлены на рисунке 4.2.

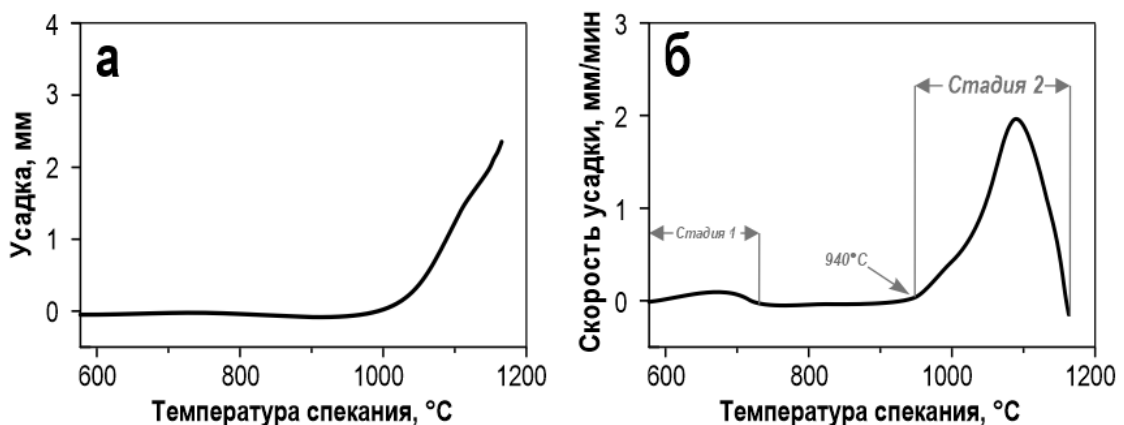


Рисунок 4.2 – Кривые уплотнения (а) и скорость усадки (б) образцов WC–10мас.%Fe в процессе ИПС при температуре спекания 1150 °С.

При пропускании тока через спекаемый образец при одновременном приложении внешнего давления в 57,3 МПа вторая стадия процесса спекания со смещением усадки для сплава WC–10мас.%Fe происходит при достижении значения температуры процесса ИПС в 940 °С и продолжается при дальнейшем резком увеличении скорости спекания и усадки от указанных значений температур до номинального значения 1150 °С. Характер спекания идентичен сплаву WC с кобальтовой связкой.

Согласно работам [155, 156], температура начала процесса уплотнения чистого WC в отсутствие связующего для порошка с установленным гранулометрическим составом может происходить при температуре свыше 1600 °С. Добавление связующих на основе металлических порошков Co, Fe и Ni значительно снижают температуру начала уплотнения. При этом основным механизмом уплотнения в процессе спекания является перегруппировка частиц WC, а также усиление диффузии и вязкого течения связующего в результате его расплавления, которые интенсифицируются в процессе спекания на второй стадии спекания.

4.1.3 WC–10мас.%Ni

Динамика и скорость уплотнения сплавов WC–10мас.%Ni в процессе ИПС при 1150 °С представлены на рисунке 4.3.

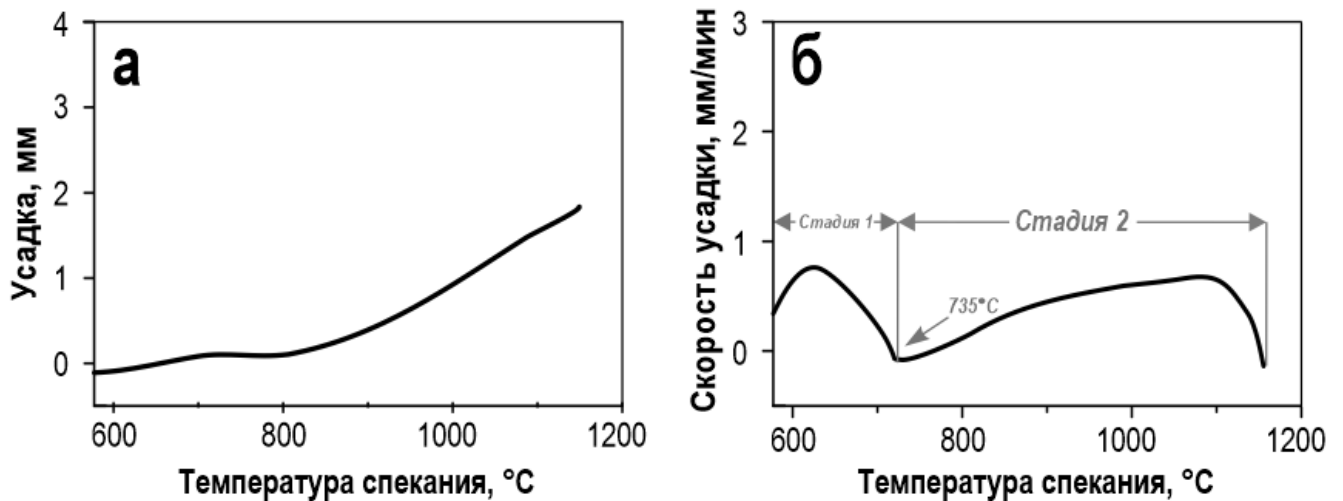


Рисунок 4.3 – Кривая уплотнения (а) и скорость усадки (б) образцов WC–10мас.%Ni методом ИПС при температуре спекания 1150 °С.

При ИПС порошковой композиции WC–10мас.%Ni вторая стадия спекания с резкой интенсификацией усадки образца в результате разогрева происходит при достижении значения проектной температуры ИПС 735 °С и продолжается дальнейшим резким увеличением скорости спекания и усадки от указанных значений температур до номинального значения в 1150 °С. Характер спекания идентичен сплаву WC со связующим на основе Co и Fe.

4.1.4 WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe

Кинетика консолидации стартовой смеси порошка композиции WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe была изучена с помощью кривых зависимости плотности от времени при ИПС нагреве до 1200 °С и при постоянном давлении прессования 57,3 МПа. Кривые дилатометрии (рисунок 4.4) показывают, что все образцы вначале консолидируются с одним и тем же характером уплотнения.

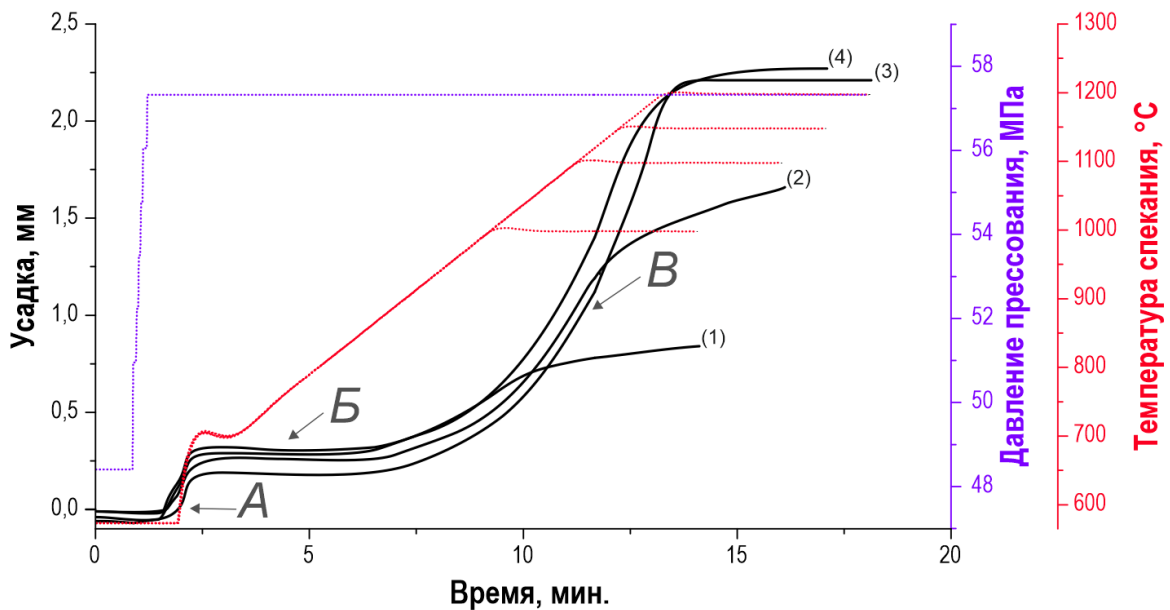


Рисунок 4.4 – Кривые уплотнения порошковой композиции WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe при различных температурах спекания ($P_{\text{пресс}} = 57,3 \text{ МПа}$): 1 – 1000 °С; 2 – 1100 °С; 3 – 1150 °С; 4 – 1200 °С.

При низких температурах спекания (до 573 °С) происходит незначительная упаковка в результате механической нагрузки, которая способствует перегруппировке и частичному разрушению частиц (рисунок 4.4, область А). Интенсивное уплотнение и спекание начинаются при температуре 750 °С на 7-й минуте нагрева (рисунок 4.4, область Б) и переходит в фазу активного спекания при 850–900 °С (рисунок 4.4, область В). Активное уплотнение в этой области связано с пластическим течением и ползучестью порошка. С прекращением нагрева, скорость уплотнения снижается. Повышение температуры спекания с 1000 до 1150 °С приводит к значительному уплотнению образца. Дальнейшее повышение температуры с 1150 до 1200 °С оказывает незначительное влияние на уплотнение.

4.2 ИПС смесевых композиций WC на основе металлических связующих с повышенной температурой плавления

4.2.1 ИПС синтез WC–10мас.%Cr

Динамика и скорость уплотнения сплавов WC–10мас.%Cr в процессе ИПС при температуре спекания 1500 °С представлены на рисунке 4.5.

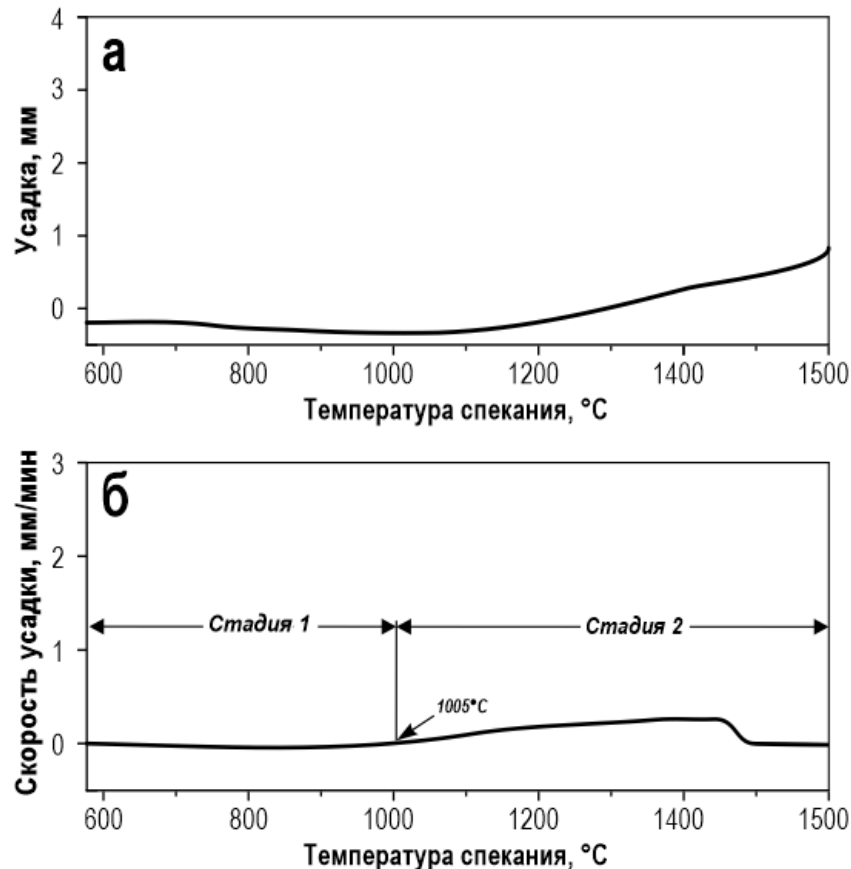


Рисунок 4.5 – Кривая уплотнения (а) и скорость усадки (б) образца WC–10%Cr при ИПС при температуре спекания 1500 °С.

Спекание композиции WC с 10мас.% Cr протекает в две стадии, однако из-за более высоких температур плавления Cr ($T_{пл} = 1907$ °С) в сравнении с температурами плавления Co, Ni и Fe связующее на основе Cr обладает слабой способностью растекаться в объеме спекаемого порошка, о чем говорит динамика уплотнения. В отличие от случаев использования в качестве связующих металлических Co, Fe, Ni а также комбинации Fe/Ni на дилатометрических кривых уплотнения не зарегистрировано резкого увеличения скорости спекания. Следовательно, характер спекания смесевой композиции WC–Cr не идентичен

характеру спекания ТС с традиционными металлическими связующими на основе металлов группы железа (Co, Fe и Ni) и их комбинации (Ni/Fe). В работе [157] показано, что методом реакционного ИПС (Р-ИПС) для смеси WO_3 , W и C можно получить керамику WC в отсутствие связующего при 1500 °C. Повышение температуры ИПС ожидается приведет к дальнейшему уплотнению, однако это неизбежно повлечет за собой нежелательный рост зерна WC.

4.2.2 ИПС синтез WC–10мас.%Ti

Динамика и скорость уплотнения смесевой композиции WC–10мас.%Ti в процессе ИПС консолидации представлена на рисунке 4.6.

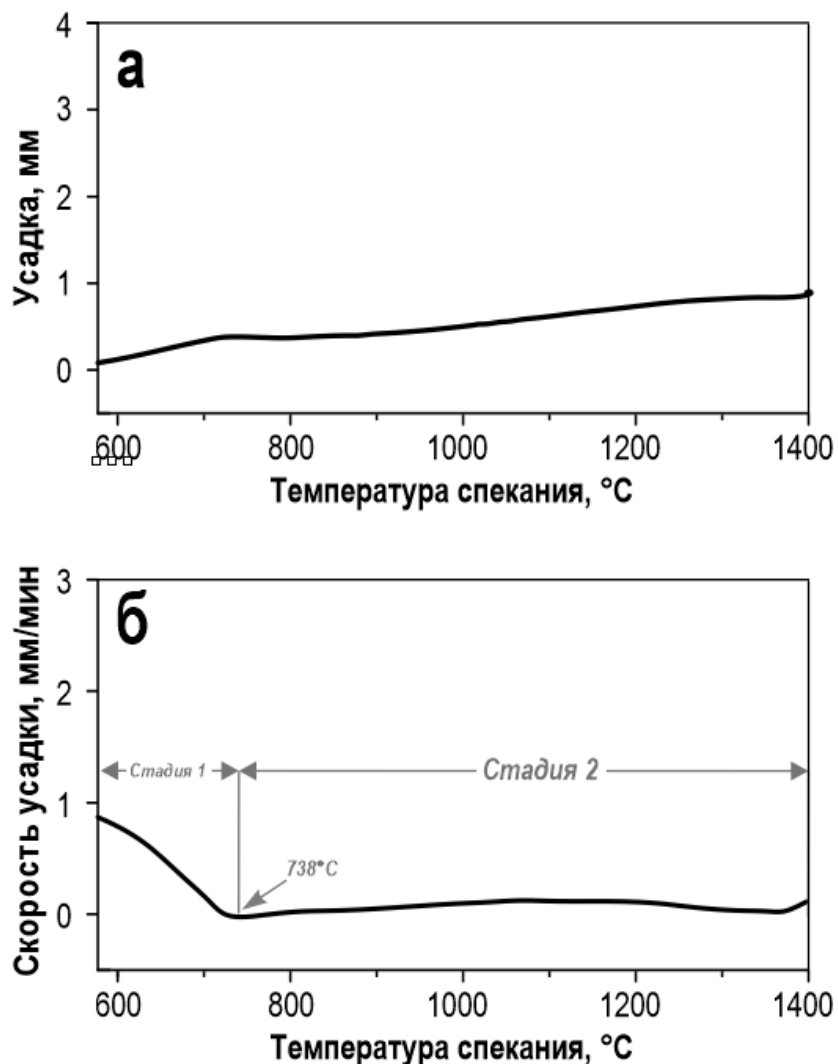


Рисунок 4.6 – Кривая уплотнения (а) и скорость усадки (б) образца WC–10%Ti при ИПС консолидации (1400 °C).

Спекание композиции WC с 10 мас.% Ti протекает в две стадии. По характеру спекания процесс схож со спеканием композиции WC–10мас.%Cr.

4.3 ИПС синтез твердых сплавов титановольфрамовой и титанотанталовольфрамовые групп

4.3.1 WC–5мас.%TiC–10мас.%Co

Кинетику консолидации порошка WC–5мас.%TiC–10мас.%Co изучали по динамике его уплотнения при ИПС разогреве до 1200 °С при постоянном давлении прессования 57,3 МПа. Анализом кривых зависимости скорости усадки от времени (рисунок 4.7а) установлено, что кинетика консолидации исследуемого порошка на начальной стадии для всех образцов имеет один и тот же характер. В области низких температур порошок незначительно уплотняется в результате механического воздействия, при котором происходит деструкция и перегруппировка его частиц. Независимо от скорости спекания начало интенсивного уплотнения 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. Активное уплотнение при разогреве в данной области температур связано с интенсификацией процессов пластического течения и ползучести в спекаемом порошке, при этом начальная температура активной стадии спекания зависит от скорости нагрева.

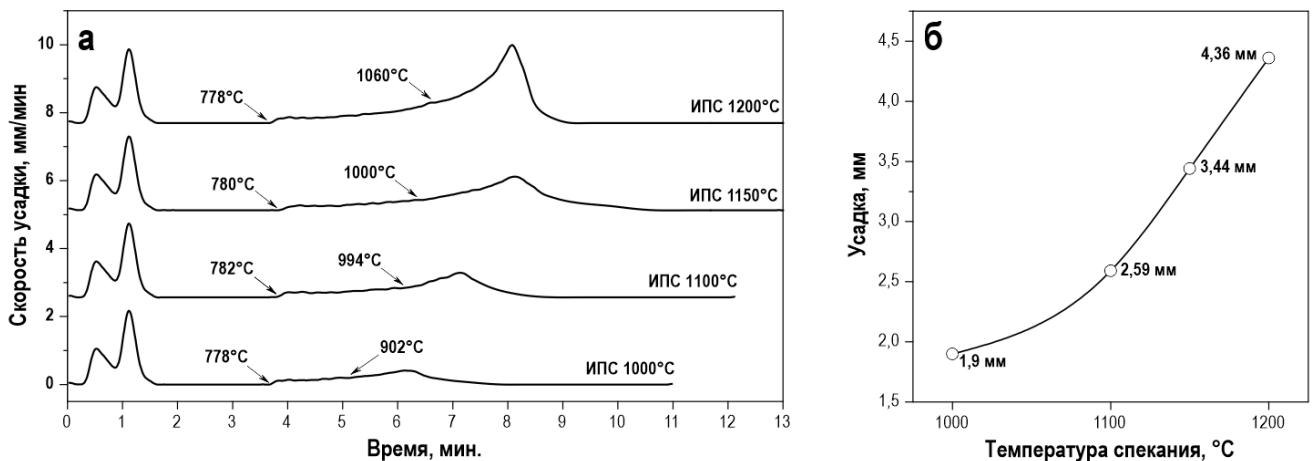


Рисунок 4.7 – Уплотнение порошковой композиции WC-5мас.%TiC-10мас.%Co при постоянном давлении прессования 57,3 МПа и различных температурах

консолидации ИПС (1000, 1100, 1150, 1200 °С): a – скорость усадки в зависимости от времени; b – усадка в зависимости от температуры.

Повышение температуры спекания с 1000 °С до 1200 °С приводит к значительному увеличению плотности образца (рисунок 4.7б).

4.3.2 WC–4мас.%TiC–3 мас.%TaC–12мас.%Co

Анализ кривых уплотнения порошковой композиций WC–4мас.%TiC–3 мас.%TaC–12мас.%Co в процессе ИПС указывает на двухстадийный характер спекания этой смеси (рисунок 4.8). На 1-ой стадии для консолидируемой смеси характерно уплотнение с механической перегруппировкой в процессе которой происходит разрушение частиц, их перегруппировка и уплотнение под давлением. На 2-ой стадии спекания интенсивное уплотнение начинается при температурах ~790 °С. Уплотнение вызвано тепловым воздействием, во время которого сначала происходит локальный нагрев, пластическая деформация и диффузия границы зерна на границах контакта частиц, а затем происходит объемная пластическая деформация и уплотнение всей системы. Таким образом, основным механизмом уплотнения в процессе спекания является перегруппировка частиц WC, а также увеличение диффузии и вязкого потока связующего за счет плавления Co, которое усиливается во время спекания на 2-ой стадии с момента начала плавления.

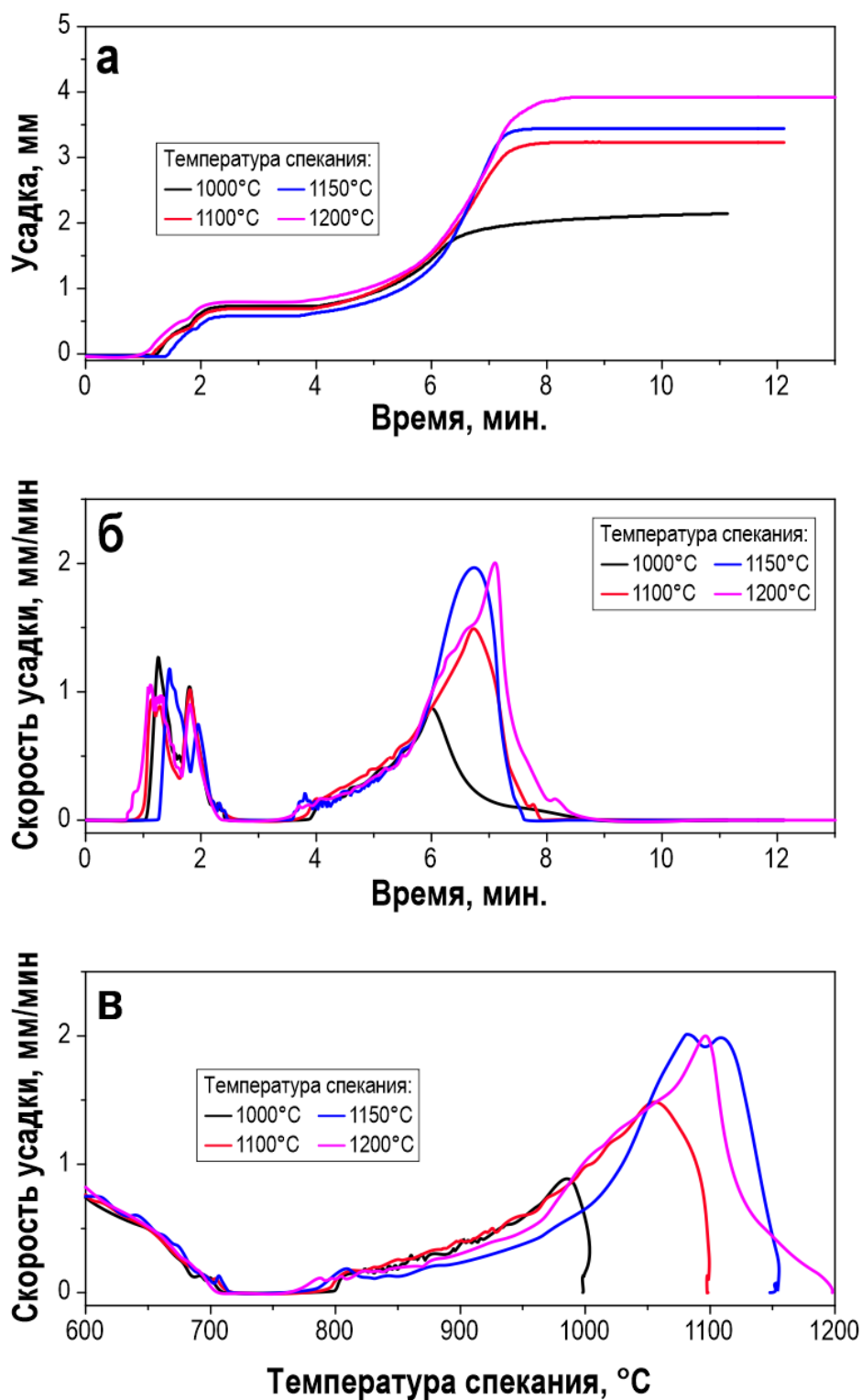


Рисунок 4.8 – Динамика консолидации порошковой активированной композиционной смеси WC-4мас.%TiC-3 мас.%TaC-12 мас.%Co при ИПС с температурами спекания 1000, 1100, 1150 и 1200 °C: *а* – зависимость усадки от времени процесса; *б* – зависимость скорости усадки от времени; *в* – зависимость скорости усадки от температуры процесса.

Выводы по главе 4

1. В *главе 4* представлены результаты исследования дилатометрических показателей процесса ИПС для смесевых композиций твердых сплавов, 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–3мас.%TaC–12мас.%Co.

2. 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. Анализом кривых уплотнения установлено, 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. Установлен аналогичный характер спекания 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.

3. Установлены динамика и скорость уплотнения твердых сплавов WC–10мас.%Cr и WC–10мас.%Ti, которые имеют схожий характер и протекают в две стадии, однако из-за более 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.

4. Установлено, что 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 °C и переходит в активную фазу спекания в диапазоне 900–950 °C.

ГЛАВА 5. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

5.1 Структурные особенности твердых сплавов WC на основе металлических связующих

5.1.1 WC–10мас.%Co

В результате консолидации ИПС активированной порошковой композиции WC–10мас.%Co образуется твердый сплав. При температуре спекания 1200 °C распространение кобальтовой связки в объеме матрицы эффективно, что отражается на рентгеновских дифракционных картинах в виде снижения интенсивности и уширения пиков для Co при характерных углах отражения (растворение Co) (рисунок 5.1).

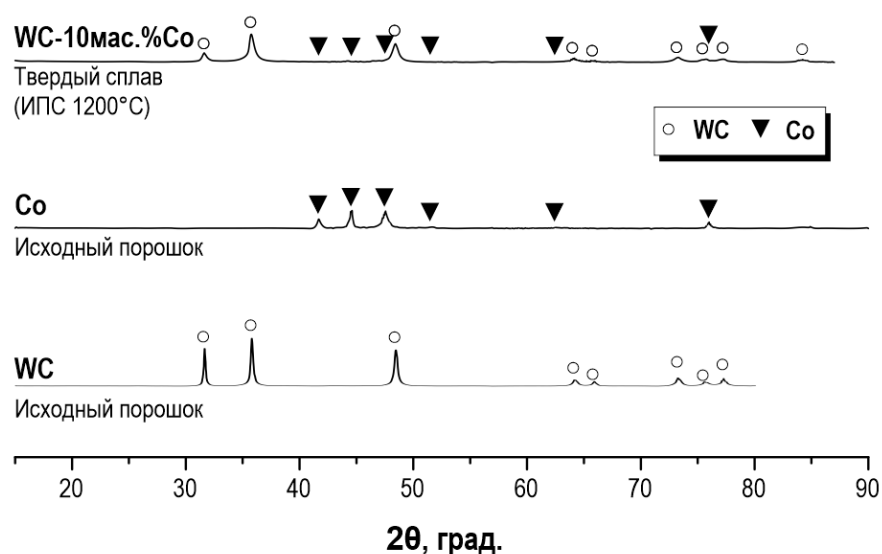


Рисунок 5.1 – Фазовый состав исходных продуктов (WC и Co) и твердого сплава WC–10мас.%Co, полученного консолидацией ИПС.

РФА сплавов WC–10мас.%Co, консолидированных методом ИПС, подтверждают неизменность фазового состава образцов при температурах спекания 1000, 1100, 1150 и 1200 °C (рисунок 5.2). Для всех случаев температур спекания на кривых РФА не зарегистрировано фазы полукарбида W_2C и промежуточных фаз Co_3W_3C и Co_6W_6C , которые, как показано в работах [158, 159], могут быть характерны для ТС этой композиции, полученное в результате ИПС.

По всей видимости, на образование этих фаз могут влиять такие параметры ИПС, как скорость спекания, величина внешне прилагаемого давления, параметры вакуумирования камеры спекания, а также продолжительность изотермической стадии спекания. Это наблюдение обращает на себя внимание, поскольку существует возможность быстрой реакции углерода с кислородом, которые адсорбированы на порошках [159]. При ИПС углерод будет вступать в реакцию с кислородом в течение короткого времени там, где концентрация кислорода выше, из-за недостатка углерода. В следствии этого возможно образование фаз W_2C , Co_3W_3C и Co_6W_6C . За короткое время спекания при ИПС свободный углерод не может полностью растворить жидкую фазу и ликвидировать диффузией свободные фазы углерода. В работе [159] показано, что дальнейшая термическая обработка ТС, полученного ИПС, позволяет свободному углероду раствориться в жидкой фазе, а среда спекания может удалить фазы. Сравнивая результаты настоящей работы с результатами в работе [158], также посвященной ИПС спеканию WC–10мас.%Co, но при меньшей скорости спекания и меньшем давлении прессования, справедливо утверждать, что увеличение этих параметров позволяет избежать образования указанных выше фаз в конечном продукте.

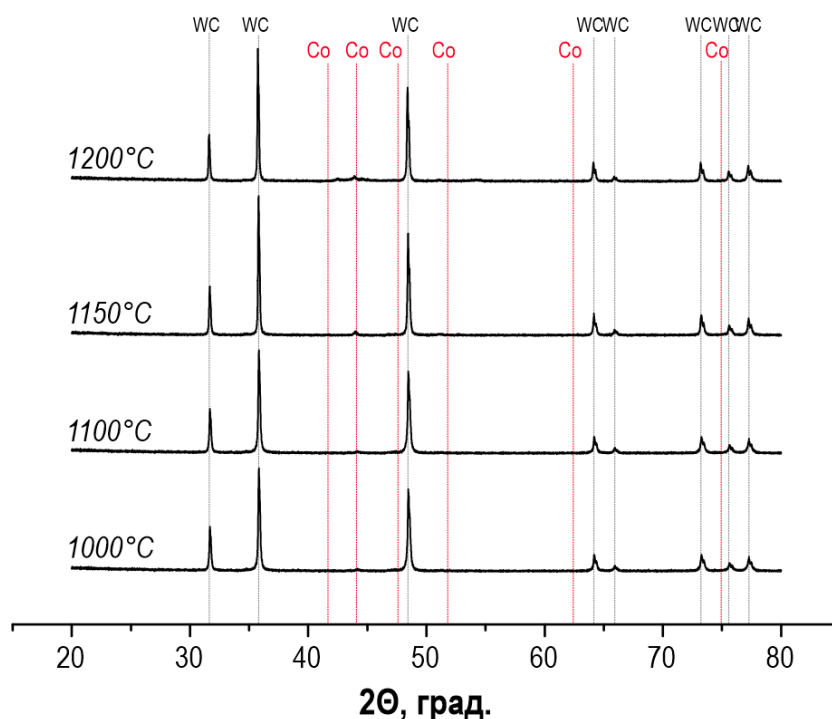


Рисунок 5.2 – Фазовый состав твердых сплавов WC–10мас.%Co, полученных ИПС при различных температурах спекания (1000, 1100, 1150 и 1200 °С).

РЭМ изображения (рисунок 5.3) ТС композиции WC–10мас.%Co указывают на влияние температуры спекания на плотность упаковки WC и гомогенность распределения кобальтового связующего. Микроструктура образцов сплава WC–10мас.%Co представляет собой тугоплавкий каркас, сформированный из зерен WC. Можно наблюдать области со значительными порами и пустотами в межзеренном пространстве WC при температуре спекания образцов 1000 °С. В отдельных участках они достигают размеров в несколько микрометров. В то же время наблюдаются области повышенной концентрации и выраженного неравномерного распределения связующего Co в объеме сплава (рисунок 5.3). В температурном интервале 1100–1200 °С жидкофазное спекание приводит к возникновению механизма уплотнения за счет улучшения текучести Co-связующего, что повышает компактность структуры ТС и уменьшает количество пор (рисунок 5.3). Образец полученный при 1200 °С имеет наибольшую плотность с максимально равномерным распределением связующего (рисунок 5.3а,а*).

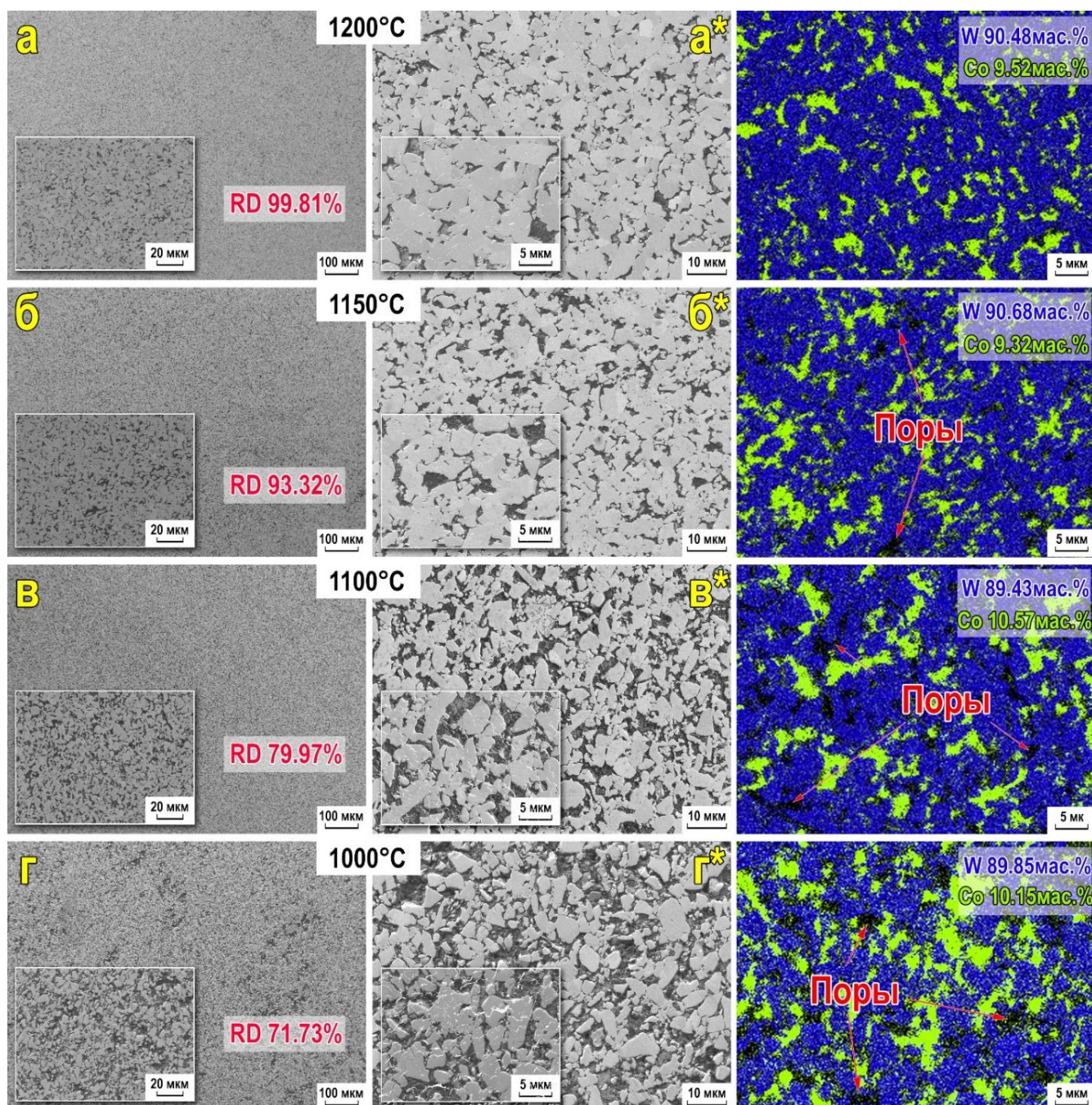


Рисунок 5.3 – Микроструктура сплавов WC–10мас. %Co (РЭМ изображения и ЭДС карты распределения элементов в составе), полученных ИПС при различных температурах спекания: *a, a** – 1000 °C; *б, б** – 1100 °C; *в, в** – 1150 °C; *г, г** – 1200 °C.

Частицы WC (светлые области на рисунке 5.3) агломерированы в матрице связующего (темные участки). Распределение связующего в объеме WC–10 мас. %Co обеспечено большой движущей силой потока связующей фазы, что способствует проникновению фазы связующего в междузеренные пространства

WC, в котором происходит уменьшение (заполнение) пор, что приводит к наиболее плотной упаковке компакта. Согласно физической модели, представленной в работах [153, 154] локальная актуальная температура объединенных частиц может достигать эвтектической температуры WC–Co и температуры плавления Co при относительно более низких температурах спекания в сравнении с традиционными методами спекания. Этим механизмом объясняется почему частицы порошка могут быстро уплотняться при более низких температурах, чем при традиционных методах спекания. При этом быстрое плавление и затвердевание Co является ключевым механизмом образования шейки в образце керметов WC–10мас.%Co при ИПС.

Современные представления о механизме ИПС, сформированные обширной научной литературой [128, 160–168], позволяют моделировать процесс теплового распределения в графитовой форме. Температура в точке съемки с поверхности пресс-формы (проектная) и локально в микрообластях на поверхности зерен материала, могут значительно отличаться.

Анализ морфологии сплавов WC–10мас.%Co свидетельствует о том, что с увеличением температуры спекания от 1000 до 1200 °C средний размер зерен WC незначительно увеличивается от 3,3 мкм до 3,9 мкм при росте вклада фракции более крупных зерен с размером >4 мкм. Однако, максимальный размер не превышает ~11 мкм (рисунок 5.4). Полученный результат связан со склонностью зерен одной и той же фазы к объединению, поскольку термоактивируемые процессы массопереноса направлены на снижение суммарной энергии системы посредством уменьшения межзеренных границ [169]. Очевидно, что рост WC зерен при этом будет ограничиваться количеством и разветвленностью сетей каналов связующего Co в объеме WC (рисунок 5.4). В этой связи, дополнительная сепарация при увеличении жидкотекучести фазы Co позволила избежать неконтролируемого роста WC зерен даже при сравнительно высоких температурах ИПС (в контексте системы WC–10мас.%Co).

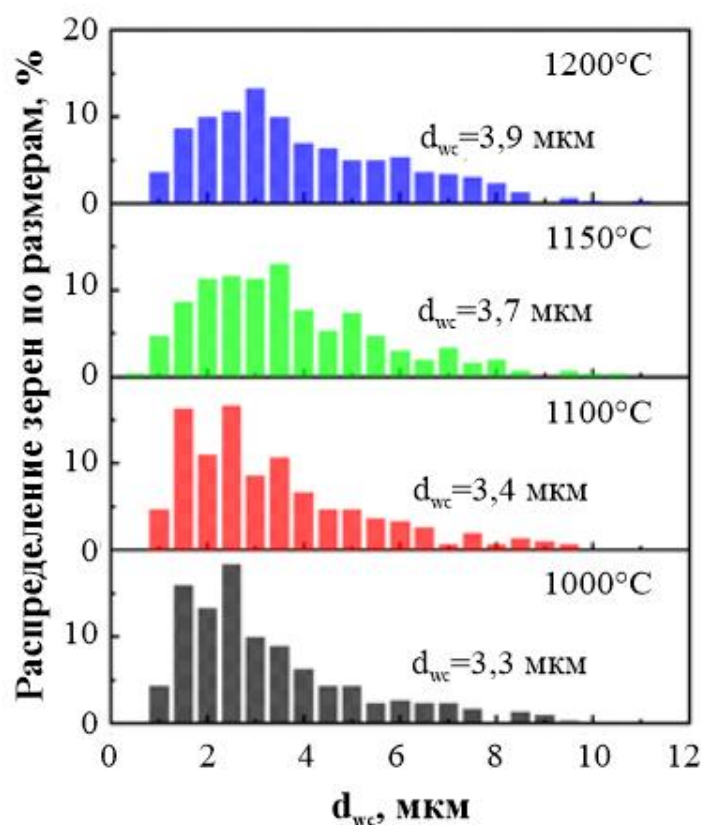


Рисунок 5.4 – Распределение размера зерен WC в твердом сплаве WC–10мас.%Со, полученном ИПС при температурах спекания 1000, 1100, 1150 и 1200 °С.

Значения параметров микроструктуры и механические характеристики образца твердого сплава WC–10мас.%Со представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Параметры микроструктуры и механические характеристики образца твердого сплава WC–10мас.%Со, полученного консолидацией методом ИПС при 1200 °С.

Связующее	Температура спекания, °С	Основной диаметр зерна, мкм	Плотность, % от теоретической	HV30	HRA	Предел прочности на изгиб, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
10%Со	1200	2,6±0,8	99,47	1180	86,4	1758	13,72

РЭМ изображения поверхности с отпечатками индентора микротвердомера при нагрузке HV0,5 свидетельствуют об отсутствии склонности к растрескиванию в полученных ИПС сплавах системы WC–10мас.%Со при различных температурах

спекания 1000–1200 °С (рисунок 5.5). Для анализа микротвердости была построена диаграмма размаха значений, что является косвенной оценкой прочностной микронеоднородности материала (рисунок 5.5, слева). По полученным данным видно, что с повышением температуры спекания твердость керамических материалов растет от 200 до 1600 HV. При этом неоднородный разброс значений твердости можно сопоставить с ростом зерна. Например, до 1100 °С на диаграмме размаха уменьшается разброс значений и соответствует 500 HV, а при повышении температуры до 1200 °С, наряду с образованием монофазы WC–Co происходит активный рост агломератов, как было выявлено на РЭМ изображениях (рисунок 5.2), что в результате приводит к анизотропии характеристик в локальных областях объема материала.

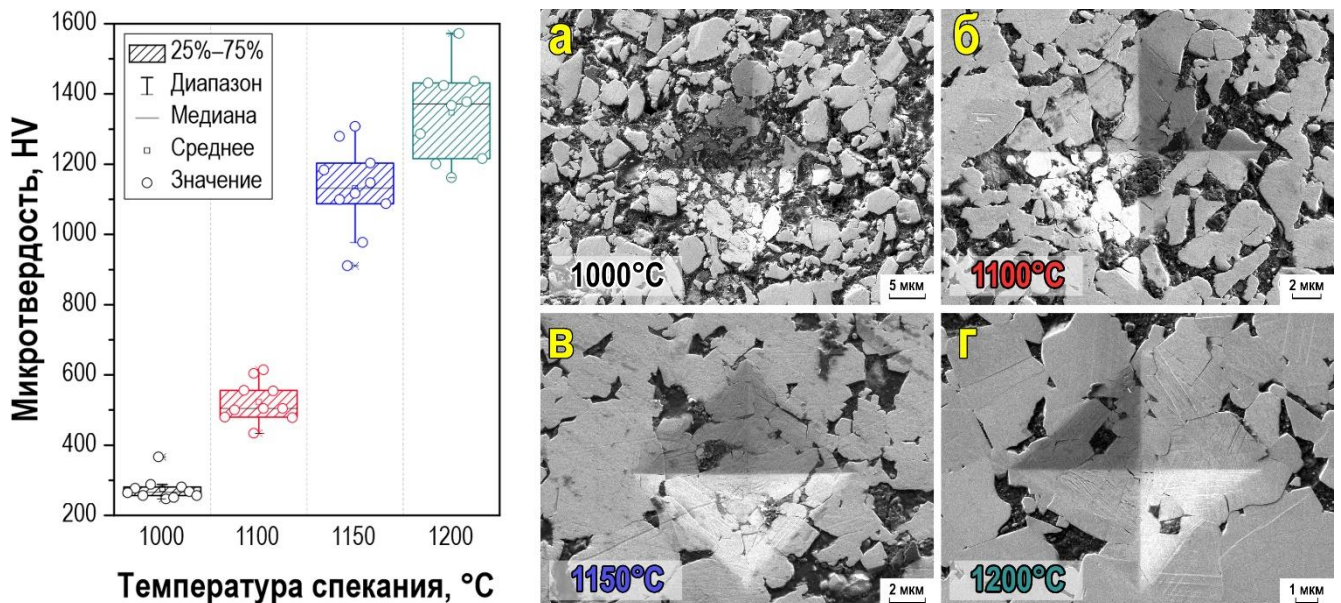


Рисунок 5.5 – Дисперсия значений микротвердости по Виккерсу (слева) керамических образцов WC–10мас.%Co, и микрофотографии отпечатков индентора микротвердомера при нагрузке HV0,5 на поверхности исследуемых образцов (справа) WC–10мас.%Co, полученных методом ИПС при различных температурах спекания: *а* – 1000 °С ($\times 5\ 000$); *б* – 1100 °С ($\times 10\ 000$); *в* – 1150 °С ($\times 12\ 000$); *г* – 1200 °С ($\times 15\ 000$).

Твердость полученного сплава WC–10мас.%Co при максимальной температуре спекания сравнима с твердостью коммерческих вольфрам-

кобальтовых среднезернистых ТС. Основным механизмом уплотнения карбидов является переупорядочение карбидных частиц, усиление диффузии и вязкого течения связующего. Повышение температуры спекания выше 1200 °С не приводит к изменению плотности. Таким образом, теоретическая плотность материала достигается при 1200 °С.

Приложение внешнего давления к образцам приводит к увеличению движущей силы для уплотнения, с демонстрацией наивысшего значения с плотностью, близкой к максимальной. Наряду с низкой температурой спекания и малым временем выдержки внешнее давление также положительно сказывается на механических свойствах WC–10мас.%Co за счет устранения крупных пор. Высокие плотности спеченных компактов WC–10мас.%Co обеспечены условиями уплотнения порошковых прессовок под высоким внешним давлением в вакууме. В таких условиях исключена возможность улавливания медленно диффундирующего атмосферного газа порами, в момент, когда поры становятся изолированными. Плотность компактов, близкая к 100 %, возможна при условии малой способности частиц порошков агломерироваться. Однако в случае с системой ТС композиции WC–10мас.%Co свойства кобальтового связующего растекаться и заполнять собой межзеренное пространство WC способно компенсировать негативный эффект агломерации порошковых частиц. В заданных условиях кобальтовое связующее «пропитывает» собой структуру сплава, формируя её свободной от пор. Согласно классическим представлениям об образовании жидкой фазы в случае контактного плавления установлены появление расплава прекращается в момент нарушения контакта между частицами пары [124 стр., 84], чего в случае ИПС композиционной смеси WC–Co, не происходит, что указывает на очень высокую плотность паковки компакта. Далее жидкий расплав из приконтактной области растекается по поверхности твердых крупинок и в изотермических условиях происходит увеличение толщины жидкой прослойки между образцами контактной пары, находящихся в относительно удаленном друг от друга расстоянии своих плоскостей. Если твердые частицы, содержат трещины, жидкий расплав проникает в них.

5.1.2 WC–10мас.%Fe

РФА исходного металлического порошка компонентов WC и Fe, а также РФА стартового порошка механически активированной смесевой композиции WC–10мас.%Fe представлены на рисунке. 5.6.

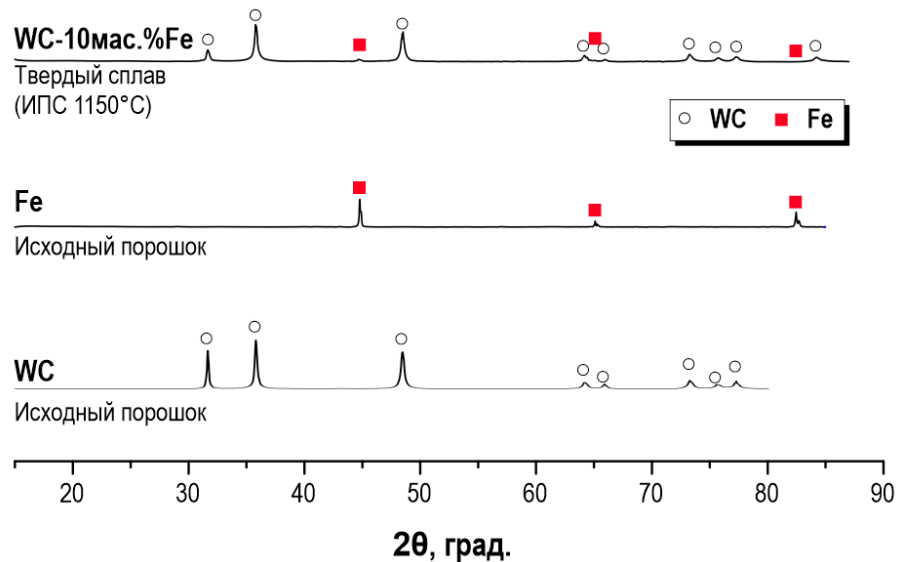


Рисунок 5.6 – Фазовый состав исходных компонентов (WC и Fe) и образца ТС композиции WC–10мас.%Fe, полученного ИПС.

РЭМ-изображения поверхности сплава после предварительной шлифовки и полировки, а также ЭДС-карты распределения элементов W и Fe по поверхности представлены на рисунке 5.7.

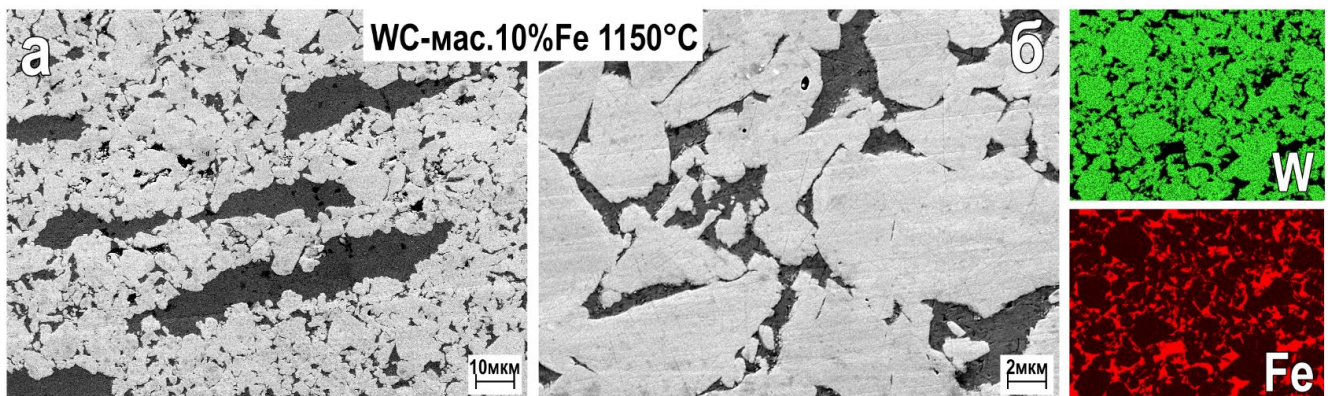


Рисунок 5.7 – РЭМ изображения и ЭДС карты распределения W и Fe в образце, полученном ИПС при 1150 °С.

Значения физико-механических параметров сплава WC–10мас.%Fe представлены в таблице 2.

Таблица 5.2 – Параметры микроструктуры и механические характеристики образца твердого сплава WC–10мас.%Fe, полученного консолидацией методом ИПС при 1150 °С.

Связующее	Температура спекания, °С	Средний размер зерна, мкм	Плотность, % от теоретической	HV30	HR A	Предел прочности и на изгиб, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
10мас.% Fe	1150	5,8	99,30	1469,7	90,9	1299,6	11,24

Примечание. * – во время измерений на образцах трещин не наблюдалось.

5.1.3 WC–10мас.%Ni

РФА исходного металлического порошка компонентов WC и Ni, а также РФА стартового порошка смеси композиции WC–10мас.%Ni после ее механической активации представлены на рисунке. 5.8.

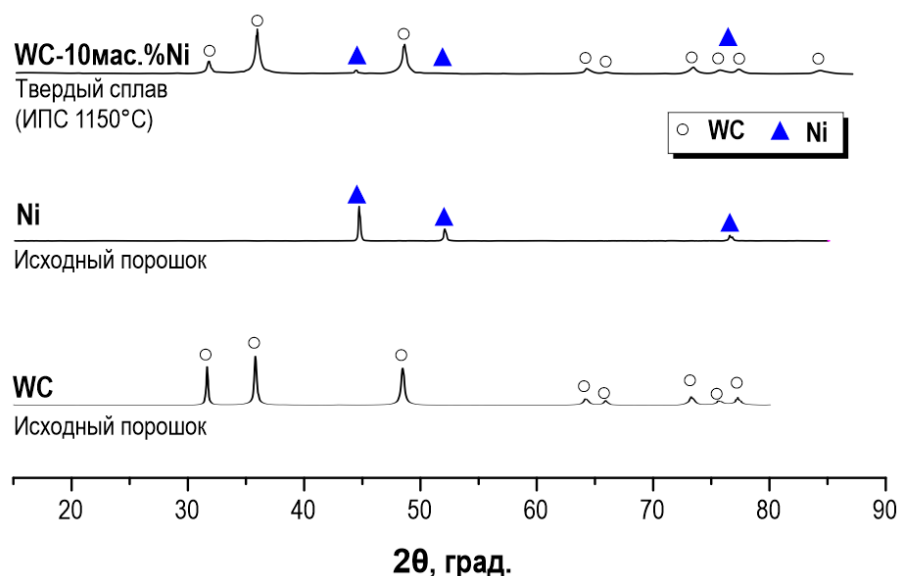


Рисунок 5.8 – Фазовый состав исходных компонентов (WC, Ni) и образца твердого сплава WC–10мас.%Ni, полученного ИПС при 1150 °С.

РЭМ изображения поверхности сплава после предварительной шлифовки и полировки, а также ЭДС-карты распределения элементов W и Ni по поверхности представлены на рисунке 5.9.

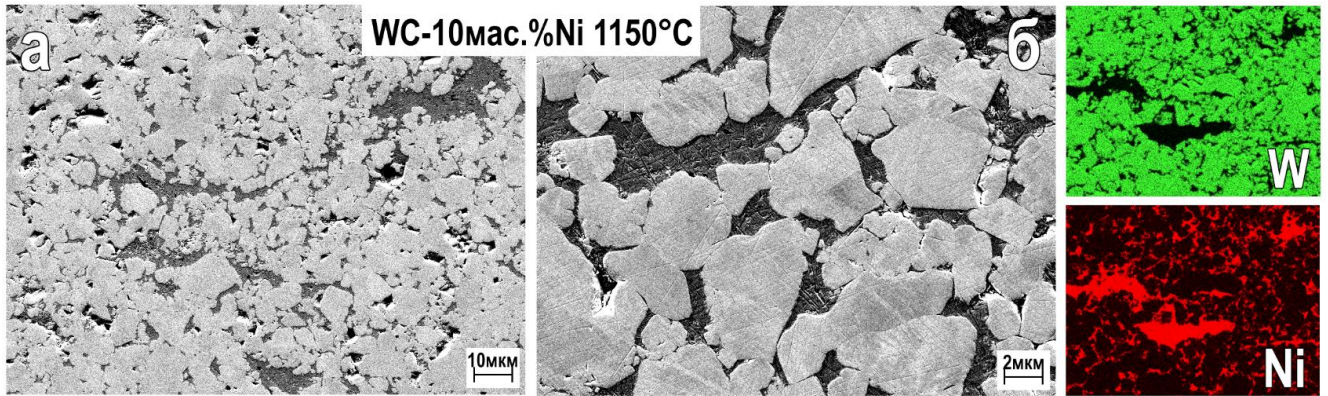


Рисунок 5.9 – РЭМ изображения и ЭДС карты распределения W и Ni в образце WC-10мас.%Ni, полученного ИПС при 1150 °С.

В работе [289 стр., 84] описано активирующее влияние малых добавок никеля на кинетику уплотнения порошка W в следствии эффекта Агте-Вацека, согласно которому добавление в порошок W сотой доли процента Ni понижает температуру активного спекания на 2000 К по сравнению с температурой плавления. При 1300 °С вольфрам, активированный никелем, за минуты уплотняется до максимальных значений. Для понимания эффекта важны следующие особенности системы. При 1300 °С никель в вольфраме нерастворим (предельная растворимость вольфрама в никеле достигает $C_w^0 \sim 0,3$). Никель легко диффундирует по поверхности вольфрама и вдоль границ между зернами по поликристаллическому вольфраму. Атомы вольфрама обнаруживают значительную диффузионную подвижность в растворе вольфрама в никеле. На основании сделанных замечаний о системе Ni–W можно полагать, что каждая частица в активированном порошке находится в оболочке раствора вольфрама в никеле, в связи с чем практически отсутствуют контакты типа W–W, а в основном имеются контакты раствор-раствор. Таким образом, как бы происходит замена тугоплавкого вольфрама (3400 °С) с практически нулевыми значениями коэффициентов объемной и граничной самодиффузии раствором W-Ni, атомы компонентов которого отличаются высокой диффузионной подвижностью. Таким образом, наличие никелевой прослойки между частицами вольфрама резко увеличивает скорость формирования контакта. Наличие оболочек раствора вокруг частиц W,

образующих пористую структуру, может обнаружиться в двух важных для активности процессах. Во-первых, наличие оболочек, которые в зоне контакта разделяют частицы вольфрама, облегчает процесс взаимного диффузионного проскальзывания частиц и способствует облегчению механизма активного уплотнения. Во-вторых, прослойка раствора между частицами вольфрама способствует взаимной подстройке их формы. В месте контакта действует сжимающее капиллярное давление, обуславливающее повышенную растворимость W в Ni , большую, чем равновесная растворимость, характерная для ненапряженных участков оболочки, граничащих с пустотой пор. В связи с этим из области контакта избыточный W вдоль оболочки диффундирует к ненапряженным участкам поверхности порошинок, что и определяет сближение их центров, т.е. спекание. Роль транспортного пути в этом процессе играет оболочка раствора. Именно это обстоятельство и определяет резкое понижение температуры спекания. Эта модель при некотором приближении может быть использована и для объяснения снижения температуры спекания в случае жидкофазного спекания WC с никелевым связующим.

Значения Параметры микроструктуры и механические характеристики образца сплава $WC-10\text{мас.}\%Ni$ представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Параметры микроструктуры и механические характеристики образца TC механически активированных порошков смесевой композиции $WC-10\text{мас.}\%Ni$, полученного ИПС при $1150\text{ }^\circ C$.

Связующее	Температура спекания, $^\circ C$	Средний размер зерна, мкм	Плотность, % от теоретической	HV30	HR A	Предел прочности и на изгиб, МПа	K_{Ic} , $MPa \cdot m^{1/2}$
10мас.%Ni	1150	5,2	99,43	1122,8	85,6	1043,4	9,12

Примечание. * – во время измерений на образцах трещин не наблюдалось.

5.1.4 $WC-8\text{мас}\%Ni-8\text{мас}\%Fe$

Теоретически, при ИПС смеси WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe возможно образование фазы Ni_3C ($3\text{Ni}_{(s)} + \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{Ni}_3\text{C}_{(s)}$) и метастабильного W_2C ($2\text{WC}_{(s)} + 3\text{Ni}_{(s)} \rightarrow \text{W}_2\text{C}_{(s)} + \text{Ni}_3\text{C}_{(s)}$), что может привести к образованию η -фазы ($\text{W}_2\text{C} + \text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$). Образование η -фазы, возникающей из-за недостатка углерода, нежелательно, так как приводит к резкому снижению механических свойств [170]. Известно, что изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) этих соединений уменьшается с повышением температуры [106]. Однако, результаты показывают, что фазовый состав всех образцов WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, спеченных в диапазоне температур 1000–1200 °C, остается неизменным (рисунок 5.10). Особенно важно отсутствие возможных нежелательных фаз Ni_3C , W_2C и $\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$.

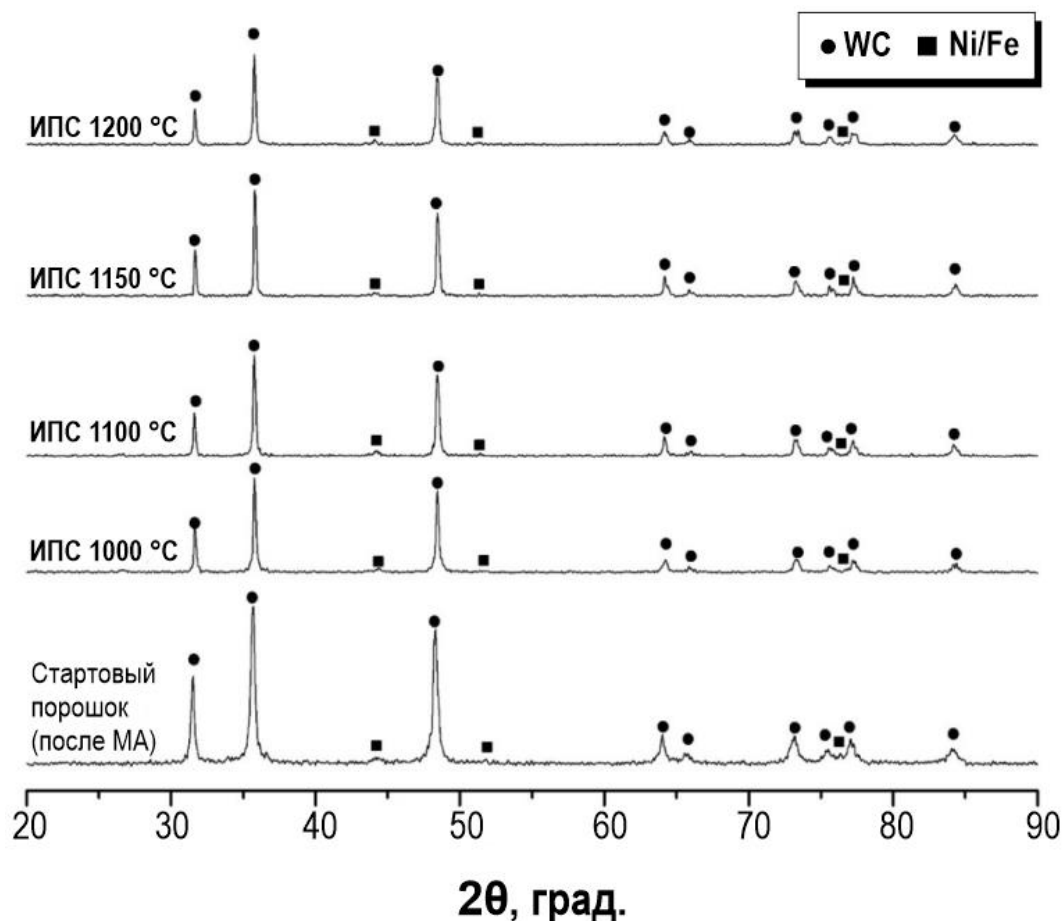


Рисунок 5.10 – Фазовый состав твердого сплава WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, полученного ИПС при температурах спекания 1000, 1100, 1150 и 1200 °C.

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ подтверждает сохранение состава, установленного РФА (таблица 5.4), и показывает, что повышение

температуры не влияет на состав и на содержание легирующих соединений в твердом растворе (в пределах погрешности метода).

Таблица 5.4 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа ТС, полученного ИПС порошковой смеси композиции WC-8мас.%Ni-8мас.%Fe.

Образец, №	Температура спекания, °С	W, мас. %	Fe, мас. %	Ni, мас. %
1	1000	84,1±2,4 %	8,0±0,2 %	7,9±1,7 %
2	1100	84,1±2,3 %	7,9±0,2 %	8,0±1,9 %
3	1150	84,1±2,2 %	7,7±0,3 %	8,2±1,8 %
4	1200	84,5±2,3 %	7,5±0,2 %	8,0±1,8 %

Микроструктура сплавов WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe состоит из зерен WC, сконсолидированных в слое композиционного связующего Ni/Fe (рисунок 5.11). РЭМ изображения (рисунок 5.11) показывают влияние температуры спекания на плотность упаковки частиц WC (светлые области) и на распределение Ni-Fe (темные области).

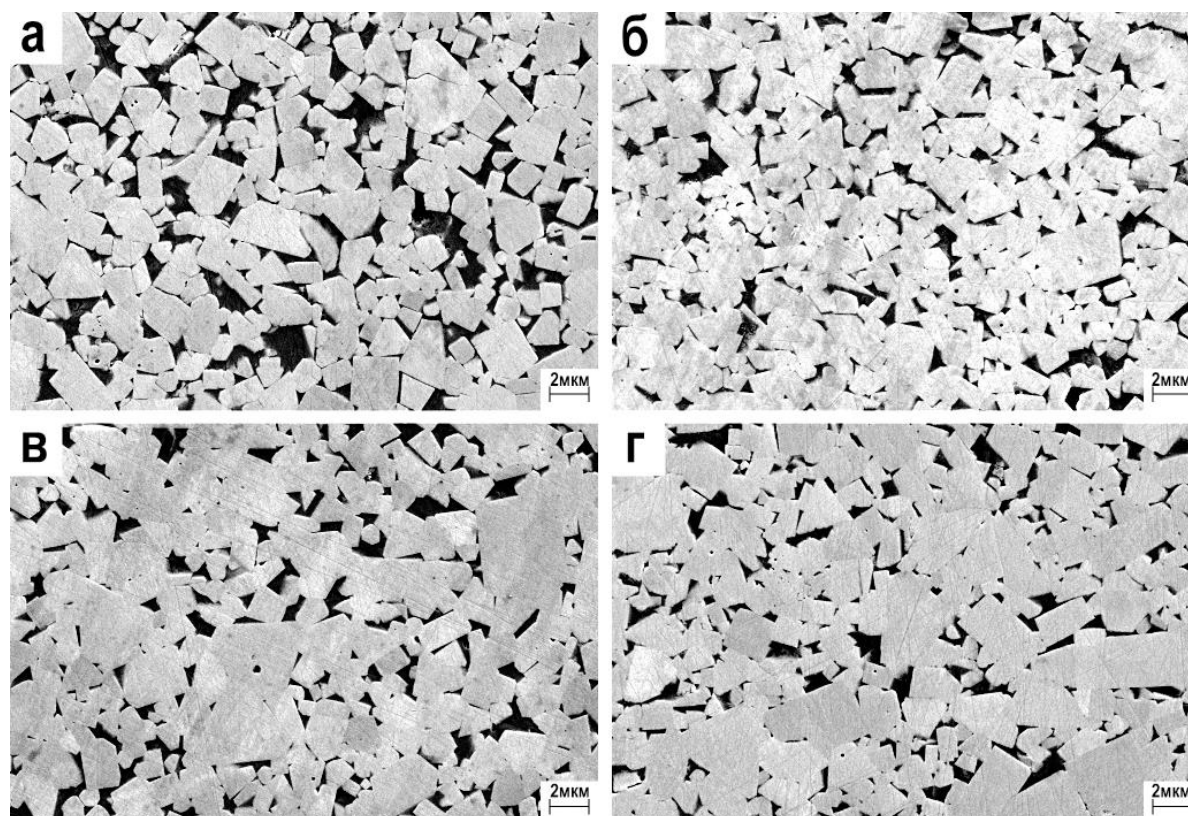


Рисунок 5.11 – Микроструктура сплава WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, полученного ИПС при температурах (а) 1000 °С, (б) 1100 °С, (в) 1150 и (г) 1200 °С.

С увеличением температуры спекания связующее Ni/Fe распределяется более равномерно. Поверхность образцов, спеченных при 1150 и 1200 °С, сильно отличается по гомогенности распределения Ni/Fe. Сплав, спеченный при 1200 °С, характеризуется несколько более плотной упаковкой WC, что подтверждается более высокими механическими свойствами (таблица 5.5). Образец WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, полученный ИПС при 1000 °С, характеризуется неравномерным распределением связующего Ni/Fe в межзеренном пространстве WC. Этой температуры недостаточно для равномерного распределения связующего компонента, что приводит к повышению концентрации Ni/Fe в локальных областях сплава, а также к снижению плотности и твердости консолидированного ИПС материала (таблица 5.5).

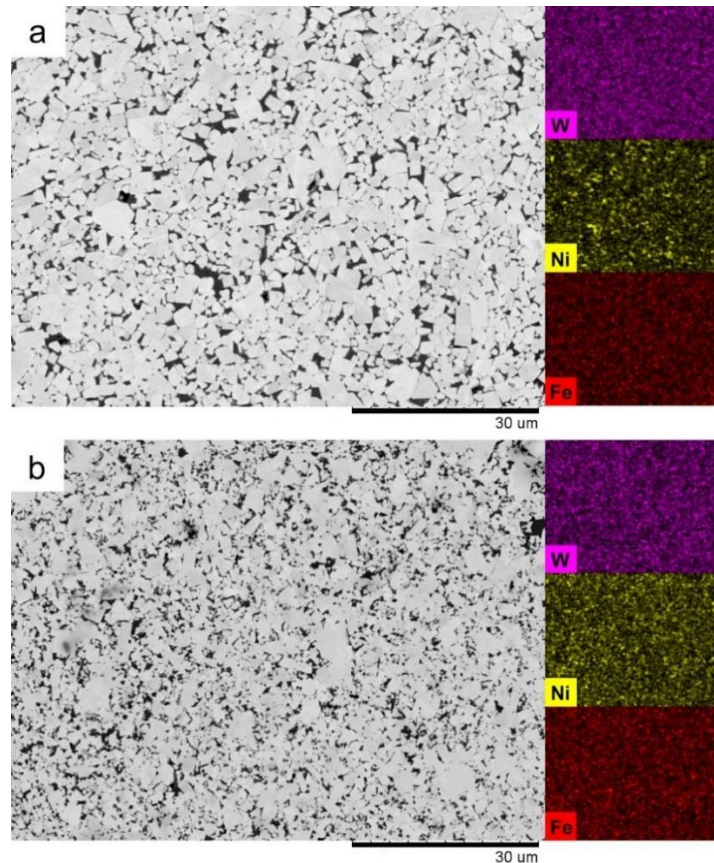


Рисунок 5.12 – Распределение W, Ni и Fe в ТС смеси композиции WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, полученных ИПС при (а) 1000 °С и (б) 1200 °С.

Наиболее плотная упаковка частиц WC наблюдается для образца, спеченного при 1200 °С, который характеризуется наиболее равномерно распределенным

связующим Ni-Fe (рисунок 5.11г). Пористость образцов, оцененная по значениям плотности, падает с 13 % до 0 % при увеличении температуры спекания с 1000 °С до 1150 °С. Дальнейшее повышение температуры не влияет на плотность. Таким образом, даже при 1150 °С достигается теоретическая плотность материала, которая не изменяется при более высоких температурах, что подтверждается динамикой спекания (рисунок 4.4). При более высоких температурах Ni/Fe связующее плавится и вытекает из графитовой формы.

Таблица 5.5 – Параметры микроструктуры и механические характеристики образцов сплавов WC-8Ni-8Fe в зависимости от температуры спекания при ИПС.

Образец, №	Температура спекания, °С	Плотность, % от теоретической	Пористость, %	Средний размер зерна, мкм	Твердость, HV2	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Предел прочности на изгиб, МПа
1	1000	87,7±0,1	13,0	1,25	354±5	Невозможно измерить	—
2	1100	94,6±0,1	6,1	1,32	1131±5	8,0	1097±15
3	1150	99,9±0,1	0	1,38	1276±5	11,9	1325±15
4	1200	99,9±0,1	0	1,40	1303±5	12,4	1365±15

* В образце, полученном при температуре 1000 °С, не наблюдается разрушений во время измерений

** В таблице приведены результаты, полученные в ходе трех измерений

Увеличение температуры спекания с 1000 до 1200 °С повышает твердость, вязкость разрушения и прочность сплава на изгиб. Температура играет ключевую роль в формировании физико-механических характеристик в полученных сплавах. В высокотемпературном интервале, при 1150–1200 °С, рассматриваемые свойства изменяются незначительно в пределах 5 % из-за перегруппировки зерен, что видно на РЭМ-изображениях.

В таблице 5.6 представлены данные о свойствах сплавов WC с различными связующими, полученных спеканием. Из них следует, что повышение температуры спекания на 200 °С привело к увеличению среднего диаметра зерна с 1,25 до 1,40 мкм. Это небольшое увеличение связано с коалесценцией или растворением мелких зерен WC, количество которых незначительно уменьшается при повышении температуры спекания. Сплав, спеченный при 1200 °С (таблица 5.5), имеет более высокую твердость, чем его среднезернистые аналоги, содержащие сравнимое количество связующего [54, 171]. Низкая температура спекания позволяет сохранить не только зерна, но и кристаллиты, из которых они состоят, что приводит к повышению твердости и снижению вязкости разрушения. Полученный твердый сплав по сочетанию твердости и вязкости приближается к субмикронным сплавам WC–Co с тем же содержанием связующего [56, 57].

Таблица 5.6 – Сравнение параметров микроструктуры и механических характеристик сплавов WC–8мас.%Ni–8мас.%Fe, полученных в настоящей работе, со сплавами-аналогами.

Тип связующего	Температура спекания, °С	Пористость, %	Средний размер зерна, мкм	Твердость, HV (HRA)	K_{Ic} , МПа·м ^{0.5}	Предел прочности и на изгиб, МПа	Ссылка на источник
7,5мас.%Fe+7,5мас.%Ni	1350	–	–	1463	12,3	–	[57]
7,5мас.%Fe+7,5мас.%Ni	1400	0,32	–	1488	15,1	–	[57]
15мас.%Co	1350	0,24	–	1417	10,2	–	[57]
15мас.%Co	1400	–	–	1416	9,5	–	[57]
8мас.%Fe+8мас.%Ni+4 мас.%Co	1380	0,05	1,33	850	18,4	2800	[54]
16,3 мас.%Co	–	–	1,83	1075	17,0	3554	[171]
9,2 мас.%Co	–	–	1,73	1300	12,6	3912	[171]
15 мас.%Co	1350	0,03	0,42	(90,92)	12,33	2861	[56]
11.6мас.%Fe+3мас.%Ni+0.4мас.%Co	1300	0,03	0,32	(90,83)	16,2	2568	[56]

5.2 Структурные особенности твердых сплавов WC на основе металлических связующих с повышенной температурой плавления

5.2.1 WC–10мас.%Cr

РФА исходного металлического порошка WC и Cr, а также РФА стартового порошка смеси композиции WC–10мас.%Cr, механически активированной в условиях размола в шаровой мельнице планетарного типа, представлены на рисунке. 5.13.

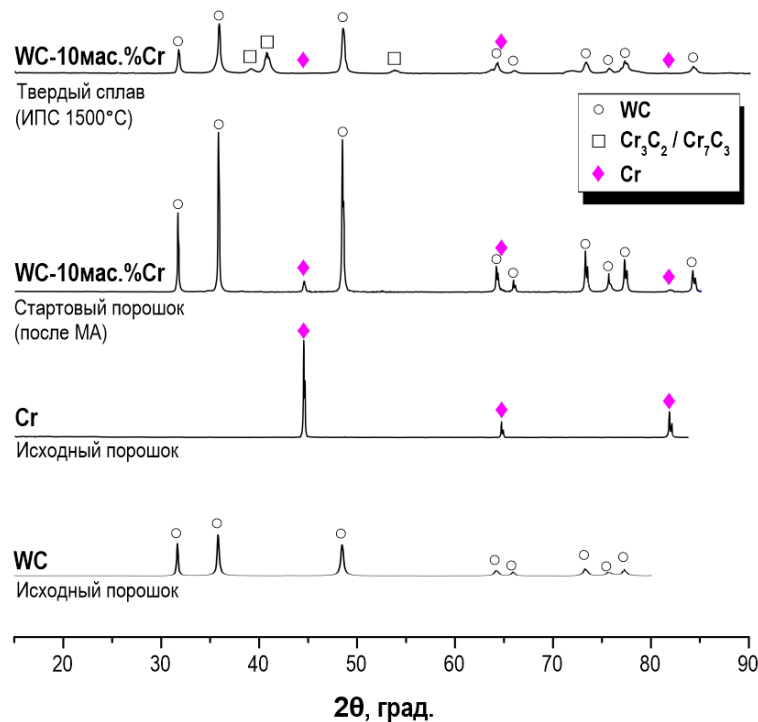


Рисунок 5.13 – Фазовый состав исходных компонентов (WC и Cr) и образца ТС WC–10мас.%Cr, полученного ИПС при 1500 °С.

В результате спекания стартовой смеси WC–10мас.%Cr образуется твердый раствор WC–Cr и смесь фаз Cr_3C_2/Cr_7C_3 , что подтверждается результатами РФА (рисунок 5.13). Известно, что при введении ингибиторов роста зерна учитывается их концентрация, которая должна быть ниже их максимальной растворимости в фазе связующего. В противном случае в структуре сплава появляются свободные карбиды, которые склонны отрицательно влиять на механические свойства сплава [61]. В частности, избыток Cr приводит к образованию Cr_7C_3 .

РЭМ изображения поверхности сплава WC–10мас.%Cr после предварительной шлифовки и полировки, а также ЭДС карты распределения элементов W и Cr по поверхности представлены на рисунке 5.14.

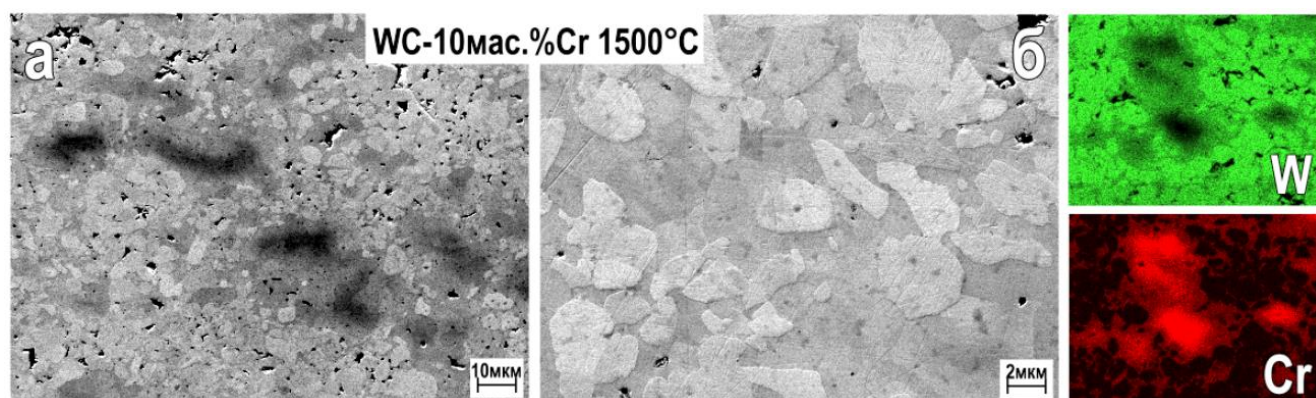


Рисунок 5.14 – РЭМ изображения и ЭДС карты распределения W и Cr в образце WC–10мас.%Cr, полученного ИПС при температуре спекания 1500 °С.

Хром распределяется в сплаве композиции WC–10мас.%Cr неоднородно, оставляя незаполненными дефекты в виде пустот в межзеренном пространстве WC. Причина незаполненности кроется в высокой температуре плавления Cr, в более слабой по сравнению с традиционными связующими способности хромового компонента растекаться, что не позволяет хромовому компоненту проникать в тупиковые области, формируемые непосредственным примыканием частиц WC друг к другу (рисунок 5.14).

Задавать температуру спекания для композиции с WC-основой свыше 1500 °С нецелесообразно, поскольку это неминуемо будет приводить к росту зерна WC и, как следствие, к снижению прочностных характеристик получаемого сплава. Поэтому единственной возможностью улучшения структурной однородности за счет заполнения пространства дефектов может быть только существенное снижение размера частиц порошков стартовой композиции.

Для тугоплавкого скелета системы WC–10мас.%Cr при проектной температуре ИПС 1500 °С следует ожидать дополнительного упрочнения по границе двугранного угла, формируемого плоскостями частиц WC, с эффективным упрочнением тугоплавкого скелета, обеспечивающего высокие физико-механические свойства материала компакта.

Таблица 5.6 – Параметры микроструктуры и механические характеристики твердого сплава WC–10 мас.%Cr, полученных ИПС при 1500 °С

Связующее	Температура спекания, °С	Средний размер зерна, мкм	Плотность, % от теоретической	HV30	HR A	Предел прочности и на изгиб, МПа	K_{1c} МПа·м ^{1/2}
10мас.% Cr	1500	6,0	92,08	1397,1	86,4	246,3	7,46

Примечание. * – во время измерений на образцах трещин не наблюдалось.

5.2.2 WC–10мас.%Ti

В результате спекания композиции WC–10мас.%Ti при 1400 °С (рисунок 5.15) в полученном сплаве образуется фаза низшего карбида W_2C , что характерно для WC при достижении температур свыше 1523 К (см. диаграмму фазового равновесия W–C [172, р. 25]). Число пиков отражения и их интенсивность для фаз низшего карбида вольфрама W_2C увеличивается, что наряду с образованием в сплаве фазы TiC свидетельствует об интенсификации процесса декарбонизации высшего карбида вольфрама с высвобождением углерода. При этом идет восстановление металлического вольфрама, что соответствует диаграмме состояние W–Ti–C.

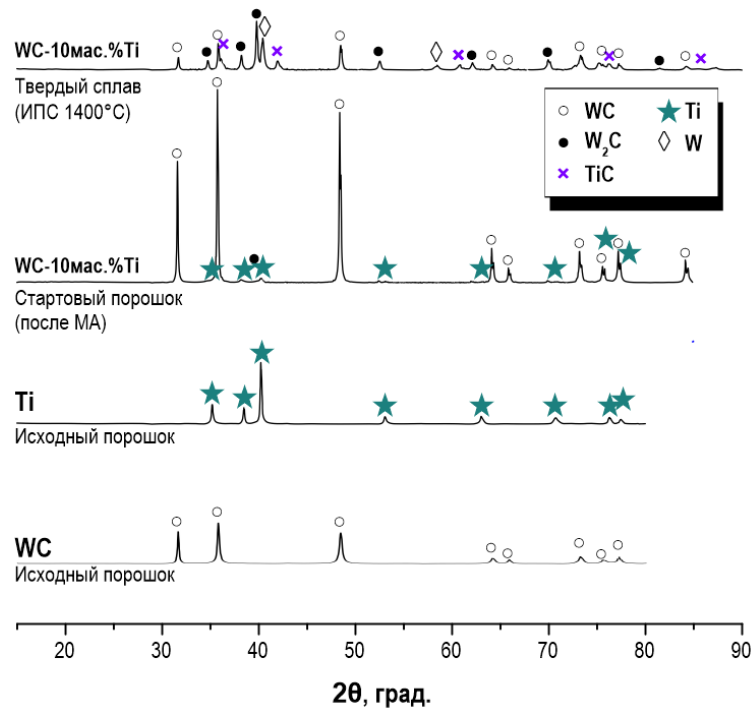


Рисунок 5.15 – Фазовый состав исходных порошков WC и Ti, механически активированной смеси WC–10мас.%Ti и её твердого сплава, полученного ИПС при 1400 °С.

Таким образом, использование в качестве связующего порошка металлического Ti приводит к изменению в процессе Р-ИПС фазового состава с образованием TiC и восстановлением металлического W, при этом Ti выступает в качестве катализатора декарбонизации высшего карбида WC с образованием низшего карбида W_2C . Насколько известно на сегодняшний день, данных о Р-ИПС композиции WC–10мас.%Ti в литературе ранее представлено не было.

РЭМ изображения микроструктурной организации сплава WC–10мас.%Ti после предварительной шлифовки и полировки, а также карты ЭДС распределения элементов W и Ti по поверхности представлены на рисунке 5.16. Структура спеченной композиции WC–10мас.%Ti отличается однородностью распределения элементов W и Ti.

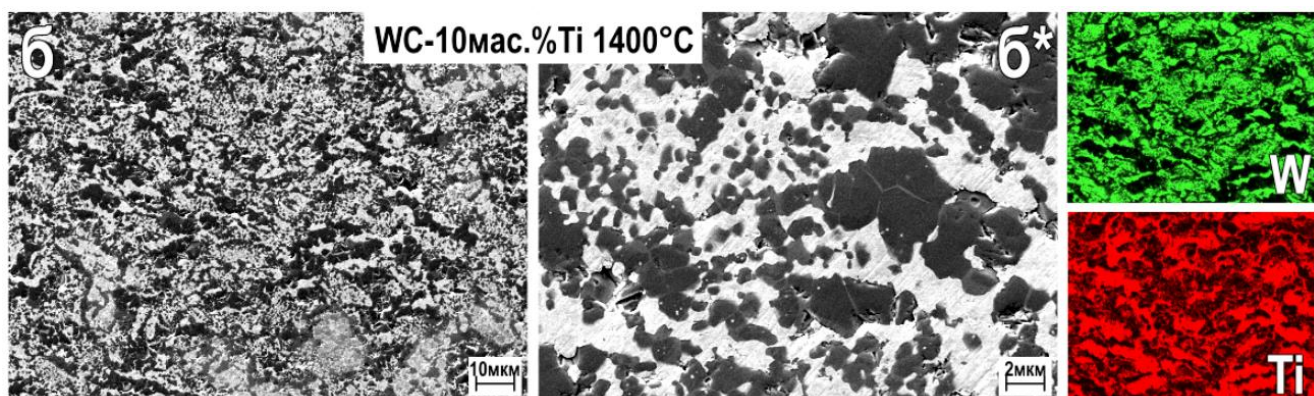


Рисунок 5.16 – РЭМ изображения и ЭДС карты распределения W и Ti в образце твердого сплава системы WC–10мас.%Ti, полученного ИПС при 1400 °С.

Проведен комплекс физико-механических испытаний твердого сплава WC–10мас.%Ti, результаты измерения которых сведены в таблицу 5.7.

Таблица 5.7 – Параметры микроструктуры и механические характеристики образца WC–10мас.%Ti, полученного ИПС при 1400 °С

Связующее	Температура спекания, °С	Средний размер зерна, мкм	Плотность, % от теоретической	HV30	HR A	Предел прочности и на изгиб, МПа	K_{Ic} МПа·м ^{1/2}
10 мас.% Ti	1400	7,1	94,93	563,9	73,9	1203,9	—*

Примечание. * – во время измерений на образцах трещин не наблюдалось.

5.3 Структурные особенности твердых сплавов титановольфрамовой и титанотанталовольфрамовые групп

5.3.1 WC–5мас.%TiC–10мас.%Co

РФА подтверждает неизменность фазового состава консолидированных ИПС образцов WC–5мас.%TiC–10мас.%Co при температурах спекания 1000, 1100, 1150 и 1200 °С (рисунок 5.17). Повышение температуры спекания улучшает растекание Co-связующего в объеме матрицы, что отражается на рентгенодифрактограммах в виде снижения интенсивности и уширения пиков для Co на характерных углах отражения. Также, снижение интенсивности характерно для фаз WC у образцов, спеченных при 1100, 1150 и 1200 °С, что может объясняться усложнением

структурной составляющей сплава в процессе формирования твердого раствора (Ti,W)C по границам зерен TiC вследствие замещения металлов в процессе высокотемпературной диффузии при ИПС.

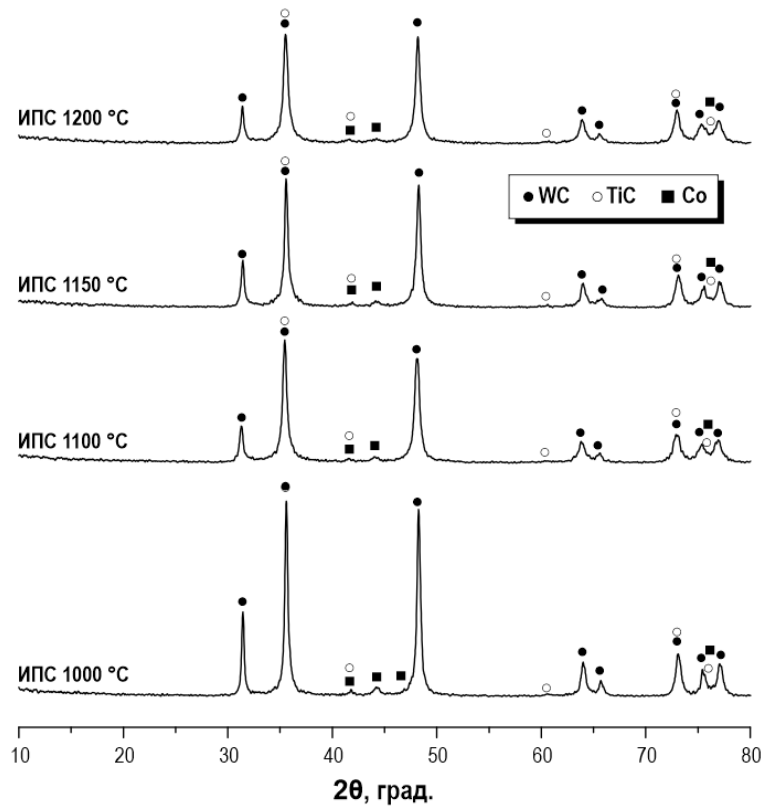


Рисунок 5.17 – Фазовый состав сплавов WC–5мас.%TiC–10мас.%Co, полученных ИПС при температурах спекания 1000 °C, 1100 °C, 1150 °C и 1200 °C.

Микроструктура образцов WC–5мас.%TiC–10мас.%Co представляет собой твердый раствор, сформированный из зерен WC в присутствии равномерно распределенных в объеме частиц TiC, дисперсионно упрочняющих сплав. На металлографических и РЭМ снимках прослеживается влияние температуры спекания на плотность упаковки частиц WC, TiC и на распределение Co-связующего (рисунок 5.18). При температуре спекания 1000 °C в межзеренном пространстве WC и TiC наблюдаются участки со значительными по размеру порами и пустотами, в отдельных местах достигающих размеров нескольких микрометров. При этом, в объеме WC наблюдаются участки повышенной концентрации и выраженная неравномерность распределения Co-связующего (рисунок 5.18в). В температурном интервале 1100–1200 °C жидкофазное спекание

приводит к созданию механизма уплотнения за счет улучшения текучести Со-связующего, что приводит к повышению компактности структуры сплава и сокращению количества пор (рисунок 5.18г*). Наилучшим образцом по плотности упаковки следует считать образец, полученный при ИПС на температуре 1200 °С, в котором равномерность распределения Со-связующего максимальна (рисунок 5.18г).

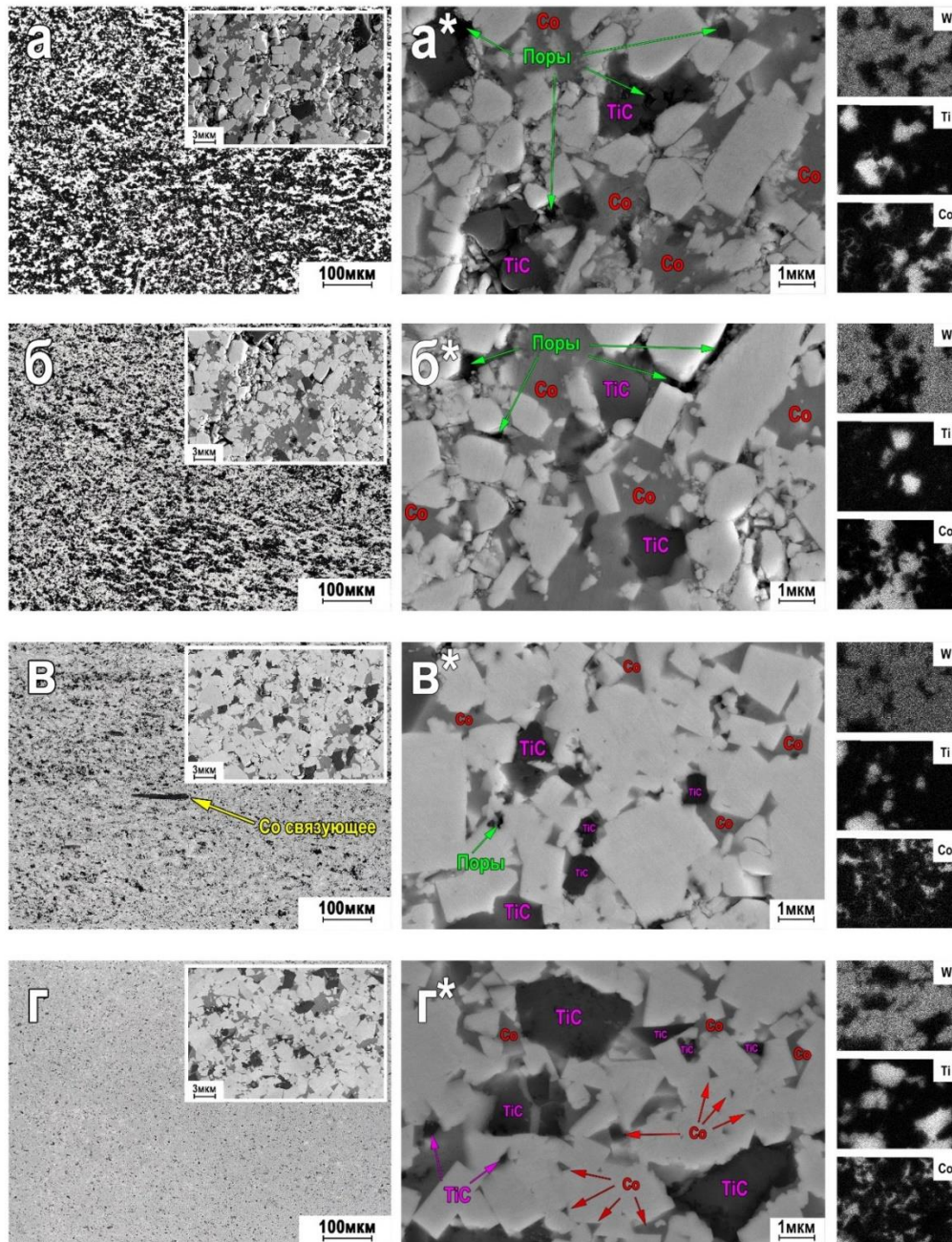


Рисунок 5.18 – Микроструктура сплавов WC-5мас.%TiC-10мас.%Со, полученных ИПС при температурах спекания (а,а*) 1000 °С; (б,б*) 1100 °С, (в,в*) 1150 °С и (г,г*) 1200 °С.

Исходя из данных морфологии, получаемый из частиц порошка WC компакт, очевидно, должен рассматриваться как иерархическая структура с двумя уровнями: (1) компакт состоит из агломератов; (2) агломераты состоят из субмикронных и наноразмерных частиц. Поскольку компакт состоит из агломератов, состоящих из субмикронных и наночастиц, он склонен иметь бимодельное распределение пор по размерам: для пор между агломератами характерны большие размеры, чем для пор внутри агломератов. Во время спекания изменения в сплаве приводят к изменению межфазной энергии между твердым телом и расплавом, что влияет на смачиваемость. Беспористая структура ИПС-консолидированного ТС композиции WC–5мас.%TiC–10мас.%Co сплава при 1200 °С образуется за счет равномерного распределения кобальтового связующего, заполняющего собой межзеренное пространство и поры внутри агломератов, в том числе, распределяясь в объемах пор диаметром менее 200 нм (рисунок 5.18г*).

При увеличении температуры спекания с 1000 °С до 1200 °С твердость и прочность WC–5мас.%TiC–10мас.%Co сплава возрастают (таблица 5.8). Температура процесса спекания оказывает существенное влияние на текучесть Co-связующего и является ключевым фактором в формировании физико-механических характеристик, получаемых ИПС консолидацией WC–5мас.%TiC–10мас.%Co сплавов.

Таблица 5.8 – Параметры микроструктуры и механические характеристики образцов WC–5мас.%TiC–10мас.%Co, полученных ИПС при 1000, 1100, 1150, 1200 °С.

Образец, №	Температура спекания, °С	Средний размер зерна, мкм	Плотность, % от теоретической	HV30	HR C	HV0, 5	Предел прочности на изгиб, МПа
1	1000	0,95	91,7	265,6	30,2	297	–
2	1100	0,97	92,3	469,0	43,4	573	–
3	1150	1,00	99,5	958,4	62,7	952	1844
4	1200	1,20	100,0	1352,1	75,2	1484	1924

Снимки поверхности с отпечатками индентора микротвердомера при нагрузке HV0.5 свидетельствуют об отсутствии у сплавов WC–5мас.%TiC–10мас.%Co, ИПС-полученных при различных температурах спекания, склонности к трещинообразованию при заданных условиях нагрузки (рисунок 5.19).

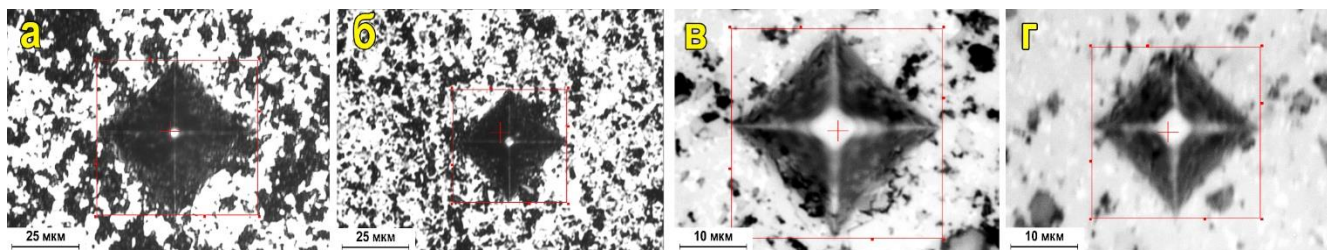


Рисунок 5.19 – Микрофотографии отпечатков индентора твердомера (HV0.5) на поверхности исследуемых образцов WC–5мас.%TiC–10мас.%Co, полученных ИПС при различных температурах спекания: *a* – 1000 °C (×40); *б* – 1100 °C (×40); *в* – 1150 °C (×100); *г* – 1200 °C (×100).

Твердость полученного ТС композиции WC–5мас.%TiC–10мас.%Co при максимальной температуре спекания сопоставима с твердостью коммерческих вольфрамокобальтовых среднезернистых ТС [54, 56, 57, 80, 81, 93]. Основным механизмом уплотнения карбидов является переупорядочивание карбидных частиц, усиление диффузии и вязкого течения связующего [69]. Повышение температуры спекания свыше 1200 °C не приводит к изменению плотности. Таким образом, при температуре спекания 1200 °C достигается теоретическая плотность материала.

Предложенный подход является перспективным для технологического внедрения, так как в нем заложена высокая эффективность ИПС и механохимических методов синтеза карбидной фазы и механоактивации стартовых порошков. Полученные продукты могут служить доступной альтернативой известным ТС на основе карбидов. Температура начала спекания является функцией размера зерна (о чем свидетельствуют исследования по спеканию частиц различных размеров при одних и тех же параметрах спекания), а весь температурный диапазон спекания уменьшается по мере уменьшения исходного среднего размера частиц [91]. Наибольшая плотность и скорость ее достижения

наиболее характерны для наноразмерных частиц. Дальнейшая оптимизация стадии измельчения в перспективе может привести к существенному росту показателей механических свойств сплавов за счет уменьшения среднего размера зерна WC, рост которого незначителен при ИПС синтезе.

5.3.2 WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co

РФА стартовой смеси и ТС композиции WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co указывает на отсутствие обезуглероживания WC и образования интерметаллических фаз. В процессе ИПС кобальтовая связка, также как и в случае описанных выше систем, в заполняемых собой микрообъемах очевидно достигает температуры своего плавления (1495 °С). Исходные порошки не претерпевают изменения своего фазового состава при переходе в высокоплотный материал. Рефлексы имеют практически одинаковые положения при любых температурах.

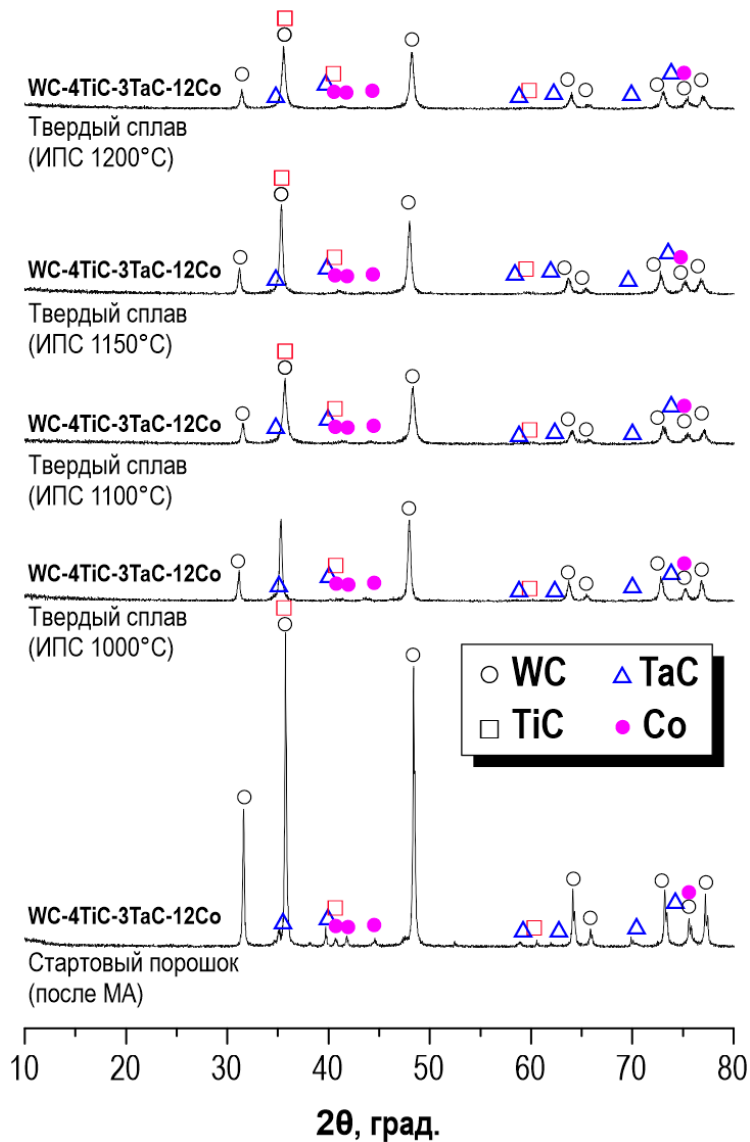


Рисунок 5.20 – Фазовый состав стартового порошка смеси композиции WC–3мас.%TiC–4мас.%TaC–12мас.%Co и его сплавов, полученных по технологии ИПС, при температурах спекания 1000, 1100, 1150 и 1200 °С.

На рисунке 5.21 представлены РЭМ изображения и ЭДС карты распределения химических элементов металлов в образцах WC–3мас.%TiC–4мас.%TaC–12мас.%Co, полученных ИПС при температурах спекания 1000, 1100, 1150 и 1200 °С. Механические свойства твердого сплава WC–3мас.%TiC–4мас.%TaC–12мас.%Co (таблица 5.9) находятся в прямой зависимости с микроструктурной организацией и гомогенностью распределения связующего в объеме.

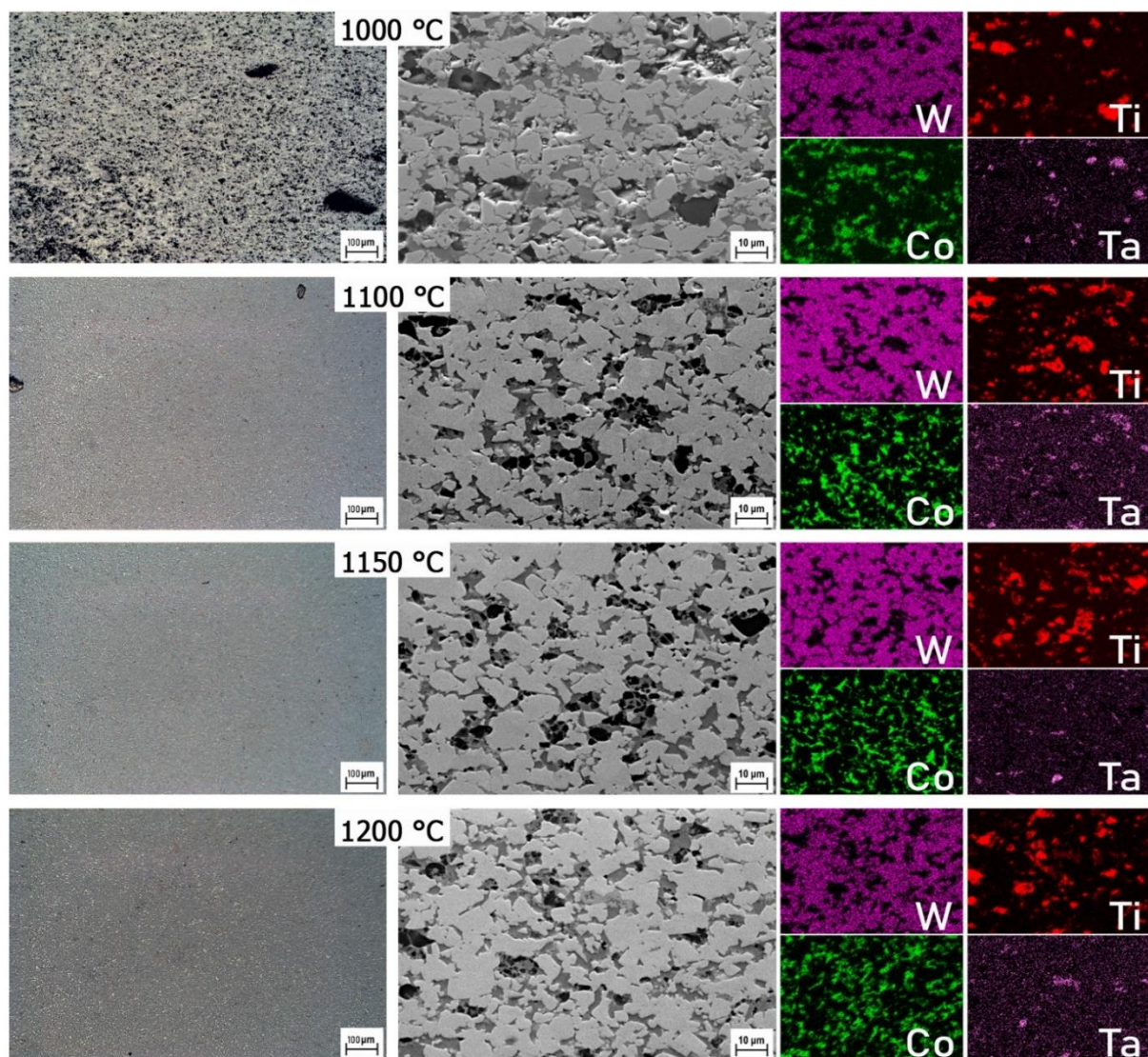


Рисунок 5.21 – РЭМ изображения и ЭДС карты распределения химических элементов металлов в образцах, полученных ИПС при температурах спекания 1000, 1100, 1150 и 1200 °С.

Таблица 5.9 – Параметры микроструктуры и механические характеристики образцов твердых сплавов композиции WC–4мас.%TiC–3мас.%TaC–12мас.%Co

Температура спекания, °С	Плотность, г/см ³	Средний размер зерна, мкм	Твердость, HRA	Твердость, HV30	Твёрдость МПа	K _{1с} , МН·м ^{1/2}	Прочность на изгиб, МПа
1000	11,99	2,70	67,4	358,2	390,70	–	146,727
1100	12,88	3,10	86,8	1290,3	1129,75	8,6	244,206
1150	13,10	3,25	87,4	1504,0	1251,80	10,3	876,207
1200	13,36	3,34	90,1	1623,2	1393,40	10,5	1125,097

Образцы с более высокой температурой спекания имеют лучшие значения прочности на изгиб. Также средний размер зерен сплавов растет с ростом температур спекания. Механические свойства указывают на увеличение прочности и плотности при повышении температуры спекания до 1200 °С. Максимальное значение плотности составляют 13,361 г/см³ при твердости 90,1 НРА. Исследование отпечатков индентора после измерения твердости образцов демонстрирует значительную разницу между материалом, спеченным при 1000 °С, и образцами с более высокой температурой спекания. При минимальной температуре спекания материал сохраняет свою ударную вязкость и обладает трещиностойкостью, в то время как другие образцы имеют тенденцию к растрескиванию (и нет очевидной связи между температурой спекания и размером трещины).

Выводы по главе 5

1. В главе 5 представлены результаты исследования фазового состава, микроструктурной организации и физико-механических характеристик твердых сплавов, полученных комбинациями методом ВМС/МА и ИПС. Исследованы структуры и свойства твердых сплавов, 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

2. Установлено, что ИПС смесевой композиции WC с кобальтовой связкой приводит к интенсификации уплотнения с образованием беспористой структуры наибольшей плотности и качественным равномерным распределением связующего 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.

3. Установлено, что ТС на основе WC с 10 мас.% Fe и Ni отличается меньшей по сравнению с WC–10мас.%Co плотностью, худшей гомогенностью распределения связующего в объеме ТС и наличием пор; при этом свойства Fe распределяться в объеме сплава при спекании уступают свойствам никелевого связующего. 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. 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.

4. 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. При этом, за счет высокой дисперсности и гомогенности распределения связующего в объеме, как результата комбинации ВМС и МА при его получении, твердый сплав имеет повышенную трещиностойкость и предел прочности на изгиб, сравнимые с WC–10мас.%Fe и WC–8мас.%Ni. Методом РЭМ показано, что изменение механических характеристик в первую очередь является функцией температуры ИПС, на что указывает распределение компонентов сплава в его объеме. При этом, повышение температуры спекания увеличивает в объеме сплава количество непосредственных

контактов частиц WC за счет чрезмерного разогрева связующей компоненты и её вытекания из объема спекаемого компакта при ИПС. Последнее наблюдение указывает на оптимальную температуру выдержки, равную 1150 °С.

5. 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 механизму реакционного спекания (Р-ИПС) и сопровождается образованием новых фаз. Избыток хрома приводит к образованию в сплаве смеси фаз Cr₃C₂/Cr₇C₃. Избыток Ti при Р-ИПС выступает в качестве катализатора декарбонизации высшего карбида WC с образованием полукарбида W₂C, что сопровождается высвобождением свободного углерода, образованием TiC и восстановлением карбида до металлического W. Твердый сплав с хромом после спекания формирует структуру с незаполненными порами в межзеренном пространстве WC. 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. Экспериментально определено, что твердые сплавы, изготовленные из смесей WC–10мас.%Cr и WC–10мас.%Ti, характеризуются высокими показателями твердости, 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.

6. Исследованы фазовый состав и микроструктурная организация образцов ТС, полученных из смесевых композиций WC–5мас.%TiC–10мас.%Co и WC–3мас.%TiC–4мас.%TaC–12мас.%Co. Микроструктура образцов твердых сплавов представляет собой тугоплавкий скелет, сформированный из зерен WC в присутствии распределенных в объеме частиц карбидов TiC и TaC, дисперсионно упрочняющих сплав. Установлено, что ИПС приводит к интенсивному уплотнению в температурном интервале 1100–1200 °С, а улучшение текучести Co-связующего способствует повышению компактности структуры сплава и сокращению количества пор. Наилучшим образом по плотности упаковки спекаемых частиц WC, TiC и TaC следует считать образцы, полученные при 1200 °С, в которых

равномерность распределения Со-связующего максимальна. Показано, что образец сплава WC–5мас.%TiC–10мас.%Со отличается меньшим средним размером зерна за счет использования в качестве стартовых порошков полидисперсных WC и TiC, синтезированные методом ВМС и механически активированных. Определено, что образцы WC–5мас.%TiC–10мас.%Со (HRA 90) и WC–3мас.%TiC–4мас.%TaC–12мас.%Со (HRA 90,1) сопоставимы по своим значениям твердости. Незначительное повышение твердости ТС задает присутствие ТаС, отличающегося высокой твердостью, это же существенно отличает указанные сплавы по характеристикам предела прочности на изгиб.

7. Экспериментально установлено, что спекание композиций WC–Со, WC–Fe, WC–Ni, WC–Ni/Fe, а также сплавов систем WC–5мас.%TiC–10мас.%Со и WC–3мас.%TiC–4мас.%TaC–12мас.%Со, не приводят к образованию фаз полукарбида W_2C и промежуточных фаз Co_3W_3C , Co_6W_6C , Ni_3C и Ni_3W_3C . 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 характеристик полученных образцов.

2. Установлены параметры синтеза WC методом ВМС из полимерсодержащей шихты WO_3 -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 °C.

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 её 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 связок 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 .

Библиографический список

1. Логинов Ю.Н. Технология производства заготовок из ТС / Ю. Н. Логинов. – 1984. – 53 с.
2. Дворник М.И. Изменение прочности, твердости и трещиностойкости при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплаву / Дворник М.И., Зайцев А.В., ДВО ХНЦ. – 2017. – № 2. – С. 39–46.
3. Рева В.П. Механохимический синтез карбида вольфрама с участием различных углеродных компонентов / Рева В.П., Онищенко Д.В. // Известия вузов. Цветная металлургия – 2013. – Т. 6. – № 423. – С. 49–56.
4. Самсонов Г.В. Карбиды вольфрама / Г. В. Самсонов, В. К. Витрянюк, Ф. И. Чаплыгин – Киев: Наукова думка, 1974. – 178с.
5. Ettmayer P. History of Hardmetals Elsevier, – 2014. – 3–27 P.
6. Gee M.G. Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC/Co and related hardmetals / Gee M.G., Gant A., Roebuck B. // Wear. – 2007. – V. 263. – No. 1. PP. 137–148.
7. Rizzo A. The critical raw materials in cutting tools for machining applications: A review / Rizzo A., Goel S., Grilli M.L., Iglesias R., Jaworska L., Lapkovskis V., Novak P., Postolnyi B.O., Valerini D. // Materials. – 2020. – V. 13. – No. 6. – Article number: 1377.
8. Humphry-Baker S.A. Ablation resistance of tungsten carbide cermets under extreme conditions / Humphry-Baker S.A., Ramanujam P., Smith G.D.W., Binner J., Lee W.E. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – V. 93 – – Article number: 105356.
9. Humphry-Baker S.A. A candidate fusion engineering material, WC-FeCr / Humphry-Baker S.A., Harrison R.W., Greaves G., Knowles A.J., Smith G.D.W., Donnelly S.E., Lee W.E. // Scripta Materialia. – 2018. – V. 155. – PP. 129–133.
10. Pittari J.J. Sintering of tungsten carbide cermets with an iron-based ternary alloy binder: Processing and thermodynamic considerations / Pittari J.J., Murdoch H.A., Kilczewski S.M., Hornbuckle B.C., Swab J.J., Darling K.A., Wright J.C., Materials H., Pittari J.J., Murdoch H.A., Kilczewski S.M., Hornbuckle B.C., Swab J.J., Darling K.A.,

Wright J.C. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2018. – V. 76. – PP. 1–11.

11. Windsor C.G. Modelling the power deposition into a spherical tokamak fusion power plant / Windsor C.G., Morgan J.G., Buxton P.F., Costley A.E., Smith G.D.W., Sykes A. // *Nuclear Fusion*. – 2017. – V. 57. – No. 3. – Article number: 036001.

12. Windsor C.G. Design of cemented tungsten carbide and boride-containing shields for a fusion power plant / Windsor C.G., Marshall J.M., Morgan J.G., Fair J., Smith G.D.W., Rajczyk-Wryk A., Tarragó J.M. // *Nuclear Fusion*. – 2018. – V. 58 – No. 7. – Article number: 076014.

13. Krylova T.A. Microstructure and properties of WC-Ni₃Al composite coatings fabricated by non-vacuum electron beam cladding / Krylova T.A., Chumakov Y.A., Vasilyeva M.P. // *Materials Letters*. – 2022. – V. 308. – Article number: 131117.

14. Hasan M. Effects of Holding Time on the Sintering of Cemented Tungsten Carbide Powder and Bonding with High-Strength Steel Wire / Hasan M., Zhao J., Huang Z., Wu H., Jia F., Jiang Z. // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2019. – V. 28. – No. 7. PP. 4074–4085.

15. Wang W. Wear Behavior of Fe-WC/Metal Double Layer Coatings Fabricated by Resistance SeamWeld Method / Wang W., Wang Z., Li Y., Wang D., Li M., Chen Q. // *Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica*. – 2019. – V. 55. – No. 4. – PP. 537–546.

16. Kozyrev E.N. Development of Diamond–Metal Compositions for Diamond Tools / Kozyrev E.N., Kumykov V.K., Kushhabiev A.S., Manukyants A.R., Kasumov Y.N., Sozaev V.A. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2020. – V. 14. – No. 3. PP. 639–642.

17. Sharin P.P. The Structure and Microhardness of Binding for Diamond Tools Based on Tungsten Carbide Obtained by Impregnation with an Iron–Carbon Melt / Sharin P.P., Akimova M.P., Yakovleva S.P., Popov V.I. // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2021. – V. 12. – No. 6. – PP. 1562–1571.

18. Vokhmyanin D.S. Growth Features of Diamond Films on the Tungsten Carbide Surface with a Copper Sublayer / Vokhmyanin D.S., Oglezneva S.A. // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2019. – V. 60. – No. 6. – PP. 754–761.

19. Fang Z.Z. Cemented Tungsten Carbide Hardmetal d An Introduction / Z. Z. Fang, M. C. Koopman, M. Engineering, S. L. City – Elsevier Ltd, – 2014. – PP. 123–137.
20. Sun J. Development and Application of WC-Based Alloys Bonded with Alternative Binder Phase / Sun J., Zhao J., Gong F., Ni X., Li Z. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2019. – V. 44. – No. 3. – PP. 211–238.
21. Radek N. The Morphology and Mechanical Properties of ESD Coatings before and after Laser Beam Machining / Radek N., Pietraszek J., Gądek-Moszczak A., Orman Ł.J., Szczotok A. // *Materials*. – 2020. – V. 13. – No.10. – Article number: 2331.
22. Pak A.Y. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge / Pak A.Y., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2020. – V. 93. – Article number: 105343.
23. Kamimoto Y. Electrochemical behavior of tungsten carbide-cobalt alloy using molten hydroxide as electrolyte under low temperature / Kamimoto Y., Kasuga R., Takeshita K., Hagio T., Kuroda K., Ichino R., Deevanhxay P. // *Journal of Material Cycles and Waste Management* – 2020. – V. 22. – No. 2 – PP. 348–353.
24. Zhang J. Recent progress in development of high-performance tungsten carbide-based composites Elsevier, – 2018. – PP. 307–329.
25. Radajewski M. Study of processing routes for WC-MgO composites with varying MgO contents consolidated by FAST/SPS / Radajewski M., Schimpf C., Krüger L. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – V. 37. – No. 5. PP. 2031–2037.
26. Reva V.P. Synthesis of tungsten carbide by mechanically stimulated thermal explosion of the WO_3 -Mg-C system / Reva V.P., Onishchenko D. V. // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2014. – V. 50. – No. 1. PP. 68–74.
27. Reva V.P. Mechanochemical synthesis criteria for titanium and tungsten carbides with participation of different carbon components / Reva V.P., Onishchenko D. V., Kuryavyi V.G. // *Metallurgist*. – 2013. – V. 56. – No. 11–12. PP. 912–918.
28. Reva V.P. Tungsten carbide obtained by mechanochemical synthesis with the use of different carbon agents / Reva V.P., Onishchenko D. V. // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2013. – V. 55. – No. 5–6. – PP. 275–280.

29. Reva V.P. Formation of hard alloy VK8 using tungsten carbide powder synthesized by mechanochemical technology / Reva V.P., Onishchenko D. V., Petrov V. V., Kim V.A., Evstigneev A.I. // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2013. – V. 54. – No. 4. – PP. 295–298.

30. Онищенко Д.В. Получение нанопорошка карбида вольфрама методом механической активации / Онищенко Д.В., Рева В.П. // *Физика и химия обработки материалов*. – 2011. – Т. 2. – С. 71–77.

31. М.К. Кучменова. Карбид вольфрама и нанореволюция / М.К.Кучменова // *Российское предпринимательство*. – 2010. – Т. 1. – № 2. – С. 90–94.

32. Амосов А.П., Боровинская И.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / Амосов А.П., Боровинская И.П. // *Москва: Машиностроение*. – 2007. – 471 С.

33. Ojo-Kupoluyi O.J. Mechanical properties of WC-based hardmetals bonded with iron alloys—a review / Ojo-Kupoluyi O.J., Tahir S.M., Baharudin B.T.H.T., Azmah Hanim M.A., Anuar M.S. // *Materials Science and Technology (United Kingdom)*. – 2017. – V. 33. – No. 5. – PP. 507–517.

34. Panov V.S. Nanostructured Sintered WC–Co Hard Metals (Review) / Panov V.S. // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2015. – V. 53. – PP. 643–654.

35. Armstrong R.W. The hardness and strength properties of WC-Co composites / Armstrong R.W. // *Materials*. – 2011. – V. 4 – No. 7. – PP. 1287–1308.

36. Bouleghlem M. Microstructural and mechanical investigation of wc-tic-co cemented carbides obtained by conventional powder metallurgy / Bouleghlem M., Zahzouh M., Hamidouche M., Boukhobza A., Fellah M. // *International Journal of Engineering Research in Africa*. – 2019. – V. 45. PP. 1–14.

37. García J. Cemented carbide microstructures: a review / García J., Collado Ciprés V., Blomqvist A., Kaplan B. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2019. – V. 80. – PP. 40–68.

38. Mostajeran A. Evaluation of the mechanical properties of WC-FeAl composite coating fabricated by laser cladding method / Mostajeran A., Shoja-Razavi R., Hadi M., Erfanmanesh M., Barekat M., Savaghebi Firouzabadi M. // *International Journal of*

Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – V. 88. – Article number: 105199.

39. Peng Y. Effect of bimodal WC particle size and binder composition on the morphology of WC grains in WC–Co–Ni₃Al cemented carbides / Peng Y., Li T., Long J., Li H., Lu B., Chen F., Du Y. // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – V. 12. – PP. 1747–1754.

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

41. Shichalin O.O. Comparative study of WC-based hard alloys fabrication via spark plasma sintering using Co, Fe, Ni, Cr, and Ti binders / Shichalin O.O., Buravlev I.Y., 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. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – V. 102. – Article number: 105725.

42. Wu H. Influence of WC content on microstructure and mechanical properties of Mo₂FeB₂-based cermets fabricated by multi-step sintering / Wu H., Zheng Y., Zhang J., Ke Z., Xu X. // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – No.14. – PP. 20562–20569.

43. Edtmaier C. Effect of nickel on the formation of γ/γ' microstructures in WC/Co–Ni–Al–W / Edtmaier C., Wolf M., Oro Calderon R. de, Schubert W.-D. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2021. – V. 100. – Article number: 105652.

44. Ratov B.T. Structure and Properties of WC–Co Composites with Different CrB₂ Concentrations, Sintered by Vacuum Hot Pressing, for Drill Bits / Ratov B.T., Bondarenko M.O., Mechnik V.A., Strelchuk V. V., Prikhna T.A., Kolodnitskyi V.M., Nikolenko A.S., Lytvyn P.M., Danylenko I.M., Moshchil V.E., Gevorkyan E.S., Kosminov A.S., Borash A.R. // Journal of Superhard Materials. – 2021. – V. 43. – No. 5. – PP. 344–354.

45. Fernandes C.M. Cemented carbide phase diagrams: A review / Fernandes C.M.,

Senos A.M.R. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2011. – V. 29. – No. 4. – PP. 405–418.

46. Kim H.C. Rapid sintering of ultrafine WC-Ni cermets / Kim H.C., Shon I.J., Yoon J.K., Doh J.M., Munir Z.A. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2006. – V. 24. – No. 6. – PP. 427–431.

47. Samokhin A. Preparation of W-C-Co Composite Micropowder with Spherical Shaped Particles Using Plasma Technologies / Samokhin A., Alekseev N., Astashov A., Dorofeev A., Fadeev A., Sinayskiy M., Kalashnikov Y. // Materials. – 2021. – V. 14. – No. 15. – Article number: 4258.

48. Dvornik M. Production of ultrafine-grained spherical β -WC-W₂C-Co microparticles by electro discharge erosion of WC-15Co alloy in glycerol and their solutions / Dvornik M., Mikhailenko E., Nikolenko S., Vlasova N., Skiruta A. // Materials Research Express. – 2020. – V. 7. – No. 9. – Article number: 096504.

49. Pak A.Y. Effect of Energy on the Phase Composition of the Product of Arc Discharge Synthesis in the Tungsten–Carbon System Obtained in a Self-Shielding Autonomous Gas Environment / Pak A.Y., Kokorina A.I. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – V. 12. – No. 2. – PP. 544–550.

50. Buravlev I.Yu. WC-5TiC-10Co hard metal alloy fabrication via mechanochemical and SPS techniques / Buravlev I.Y., 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. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2021. – V. 94. – Article number: 105385.

51. Kim H.-C. Rapid sintering of ultrafine WC–Ni cermets / Kim H.-C., Shon I.-J., Yoon J.-K., Doh J.-M., Munir Z.A. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2006. – V. 24. – No. 6. – PP. 427–431.

52. Pan Y. Effects of metal binder content and carbide grain size on the microstructure and properties of SPS manufactured WC–Fe composites / Pan Y., Liu A., Huang L., Du Y., Jin Y., Yang X., Zhang J. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 784. – PP. 519–526.

53. Rong H. Ultrafine WC-Ni cemented carbides fabricated by spark plasma

sintering / Rong H., Peng Z., Ren X., Peng Y., Wang C., Fu Z., Qi L., Miao H. // *Materials Science and Engineering A.* – 2012. – V. 532. – PP. 543–547.

54. Gao Y. Mechanical properties and microstructure of WC-Fe-Ni-Co cemented carbides prepared by vacuum sintering / Gao Y., Luo B.-H., He K., Jing H., Bai Z., Chen W., Zhang W.-W. // *Vacuum.* – 2017. – V. 143. – PP. 271–282.

55. Chang S.H. Study on the mechanical properties, microstructure and corrosion behaviors of nano-WC-Co-Ni-Fe hard materials through HIP and hot-press sintering processes / Chang S.H., Chang P.Y. // *Materials Science and Engineering A.* – 2014. – V. 618. – PP. 56–62.

56. Chang S.H. Study on the sintered characteristics and properties of nanostructured WC-15 wt% (Fe-Ni-Co) and WC-15 wt% Co hard metal alloys / Chang S.H., Chang M.H., Huang K.T. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2015. – V. 649. – PP. 89–95.

57. Chang S.-H. Characterization and properties of sintered WC-Co and WC-Ni-Fe hard metal alloys / Chang S.-H., Chen S.-L. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2014. – V. 585. – PP. 407–413.

58. Djematene F. A comparative study of the dry sliding wear of WC-10wt.%(Co+Fe+Ni) cemented carbides pressureless sintered with different Fe/Co ratios / Djematene F., Djerdjare B., Boukantar A.-R., Rezzoug A., Abdi S., Daoud I., Ortiz A.L. // *Journal of Asian Ceramic Societies.* – 2020. – V. 8. – No. 4. – PP. 1–8.

59. Jiang Y. Corrosion resistance of W-Cr-C coatings fabricated by spark plasma sintering method / Jiang Y., Yang J.F., Xie Z.M., Gao R., Fang Q.F. // *Surface and Coatings Technology.* – 2014. – V. 254. – PP. 202–206.

60. SIWAK P. Microstructure and mechanical properties of WC-Co, WC-Co-Cr₃C₂ and WC-Co-TaC cermets fabricated by spark plasma sintering / SIWAK P., GARBIEC D. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2016. – V. 26 – No. 10. – PP. 2641–2646.

61. Tian H. Thermodynamic calculation designed compositions, microstructure and mechanical property of ultra-fine WC-10Co-Cr₃C₂-TaC cemented carbides / Tian H., Peng Y., Du Y., Qiu L., Zhang C. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* – 2017. – V. 69. – PP.11–17.

62. Kim H. Rapid sintering of ultrafine WC – Ni cermets / Kim H., Shon I., Yoon J., Doh J., Munir Z.A. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2006. – V. 24. – PP. 427–431.

63. Penrice T.W. Alternative Binders for Hard Metals / T.W. Penrice // *Journal of Materials Shaping Technology*. – 1987. – V. 5. – No. 1 – PP. 35–39.

64. Zhou P. Comparison between ultrafine-grained WC – Co and WC – HEA-cemented carbides / Zhou P., Xiao D., Yuan T. // *Powder Metallurgy* – 2016. – V. 60. – No. 1. – PP. 1–6.

65. Linsmeier C. Development of advanced high heat flux and plasma-facing materials / Linsmeier C., Rieth M., Aktaa J., Chikada T., Hoffmann A., Hoffmann J., Houben A., Kurishita H., Jin X., Li M., Litnovsky A., Matsuo S., Müller A. von, Nikolic V., Palacios T., Pippan R., Qu D., Reiser J., Riesch J., Shikama T., Stieglitz R., Weber T., Wurster S., You J.-H., Zhou Z. // *Nuclear Fusion*. – 2017. – V. 57. – No. 9. – 092007.

66. Telu S. Microstructure and cyclic oxidation behavior of W–Cr alloys prepared by sintering of mechanically alloyed nanocrystalline powders / Telu S., Patra A., Sankaranarayana M., Mitra R., Pabi S.K. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – V. 36. – PP. 191–203.

67. García-Rosales C. Oxidation behaviour of bulk W-Cr-Ti alloys prepared by mechanical alloying and HIPing / García-Rosales C., López-Ruiz P., Alvarez-Martín S., Calvo A., Ordás N., Koch F., Brinkmann J. // *Fusion Engineering and Design*. – 2014. – V. 89. – No. 7–8. – PP. 1611–1616.

68. Krokhalev A. V. Revisiting the Possibility of Formation of Hard Alloys from Powder Mixtures of Carbides with Metals by Explosive Compacting without Sintering / Krokhalev A. V., Kharlamov V.O., Tupitsin M.A., Kuzmin S. V., Lysak V.I. // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2018. – V. 59. – No. 5 – PP. 550–556.

69. Upadhyaya G.S. Materials science of cemented carbides – an overview / Upadhyaya G.S. // *Materials and Design*. – 2001. – No. 22 – PP. 483–489.

70. Dong B.X. The synthesis, structure, morphology characterizations and evolution mechanisms of nanosized titanium carbides and their further applications / Dong B.X., Qiu F., Li Q., Shu S.L., Yang H.Y., Jiang Q.C. // *Nanomaterials*. – 2019. – V. 9. – No.

8. – Article number: 1152.

71. Zhang D. An investigation on Ni_4Ti_3 phase precipitation and its effects in laser directed energy deposition of TiC–NiTi composites / Zhang D., Li Y., Wang H., Cong W. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2021. – V. 809. – Article number: 140976.

72. Sun Z. Effect of TiC on microstructures and mechanical behaviors of low-density Nb-Ti-Al alloys fabricated by laser solid forming / Sun Z., Bao F., Zhang F., Li Y., Wang M., Guo X. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2022. – V. 108. – Article number: 105955.

73. Lee K.H. Effect of WC/TiC grain size ratio on microstructure and mechanical properties of WC-TiC-Co cemented carbides / Lee K.H., Cha S.I., Kim B.K., Hong S.H. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2006. – V. 24 . – No. 1–2. – PP. 109–114.

74. Brookes K.J.A. *Hardmetals and other hard materials* / K.J.A. Brookes – International Carbide Data, – 1998. – 220 p.

75. Lay S. *Microstructure and Morphology of Hardmetals* / S. Lay, J. M. Missiaen – Elsevier Ltd, – 2014. – 120 p.

76. Andrén H.O. *Microstructures of cemented carbides* / Andrén H.O. // *Materials and Design*. – 2001. – V. 22. – No. 6. – PP. 491–498.

77. Weidow J. Characterisation of WC-Co with cubic carbide additions / Weidow J., Zackrisson J., Jansson B., Andrén H.O. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2009. – V. 27 . – No. 2. – PP. 244–248.

78. Rolander U. Atom probe microanalysis of the γ phase in cemented carbide materials / Rolander U., Andrén H.O. // *Materials Science and Engineering*. – 1988. – V. 105–106. – PP. 283–287.

79. Jian C. Flank wear mechanism of WC-5TiC-10Co cemented carbides inserts when machining HT250 gray cast iron / Jian C., Manfeng G., Shanghua W., Chen J., Gong M.F., Wu S.H. // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – V. 670–671. – PP. 517–521.

80. Zhang C. Preparation of WC-5TiC-10Co nanometer powder and performance study of sintering samples / Zhang C., Wang Q., Yuan Q., Yang Y., Yi X. // *Advanced*

Materials Research. – 2012. – V. 465. – PP. 220–223.

81. Xiong J. Tool life and wear of WC-TiC-Co ultrafine cemented carbide during dry cutting of AISI H13 steel / Xiong J., Guo Z., Yang M., Wan W., Dong G. // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – No. 1 – PP. 337–346.

82. Guo Z. Tool wear mechanism of WC-5TiC-10Co ultrafine cemented carbide during AISI 1045 carbon steel cutting process / Guo Z., Xiong J., Yang M., Dong G., Wan W. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – V. 35. – PP. 262–269.

83. Френкель Я.И. Вязкое течение в кристаллических телах / Френкель Я.И. // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 1946. – Т. 16. – №. 1. – С. 29–38.

84. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – 2-е изд., переработанное и доп. / Я. Е. Гегузин – Москва: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984. – 312 с.

85. Blagoveshchenskiy Y. V. Methods of compacting nanostructured tungsten-cobalt alloys from Nanopowders obtained by plasma chemical synthesis / Blagoveshchenskiy Y. V., Isayeva N. V., Blagoveshchenskaya N. V., Melnik Y.I., Chuvildeyev V.N., Nokhrin A. V., Sakharov N. V., Boldin M.S., Smirnov Y.S., Shotin S. V., Levinsky Y. V., Voldman G.M. // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2015. – V. 6. – No. 5. – PP. 415–426.

86. Lantcev E. A Study of the Impact of Graphite on the Kinetics of SPS in Nano- and Submicron WC-10%Co Powder Compositions / Lantcev E., Nokhrin A., Malekhonova N., Boldin M., Chuvil'deev V., Blagoveshchenskiy Y., Isaeva N., Andreev P., Smetanina K., Murashov A. // *Ceramics*. – 2021. – V. 4. – No. 2. – PP. 331–363.

87. Ghasali E. The effects of metallic additives on the microstructure and mechanical properties of WC-Co cermets prepared by microwave sintering / Ghasali E., Orooji Y., Tahamtan H., Asadian K., Alizadeh M., Ebadzadeh T. // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – No. 18. – PP. 29199–29206.

88. Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания. Электронное учебно-методическое пособие / М. С. Болдин

– Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, – 2012. – 59 с.

89. Francis F.L. Powder Processes // – 2016. – 343–414 p.

90. Chen Y. Fabrication of WC-TiC-Co Cemented Carbide at Different Heating Rate by Micro-FAST process / Chen Y., Yang Y., Yang G., Wang L., Wu M. // MATEC Web of Conferences. – 2018. – V. 190. – Article number: 10006.

91. Fang Z.Z. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide - A review / Fang Z.Z., Wang X., Ryu T., Hwang K.S., Sohn H.Y. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2009. – V. 27 . – No. 2. – PP. 288–299.

92. Guo Z. Tool wear mechanism of WC – 5TiC – 10Co ultra fine cemented carbide during AISI 1045 carbon steel cutting process / Guo Z., Xiong J., Yang M., Dong G., Wan W. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2012. – V. 35 – PP. 262–269.

93. Lin N. Effect of Mo and Co additions on the microstructure and properties of WC-TiC-Ni cemented carbides / Lin N., Wu C.H., He Y.H., Zhang D.F. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – V. 30 – № 1. – PP. 107–113.

94. Lin H. A facile route to synthesize WC-Co nanocomposite powders and properties of sintered bulk / Lin H., Sun J., Li C., He H., Qin L., Li Q. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 682. – PP. 531–536.

95. Shi K. Preparation and properties of (W, Mo)C powders and (W, Mo)C-Co cemented carbides / Shi K., Schwarz V., Lengauer W. // Hardmetals and Cermets for Cutting Operations. – 2017. – PP. 1–13.

96. Shi K. Microstructure and formation process of Ni-pool defect in WC – 8Ni cemented carbides / Shi K., Zhou K., Li Z., Zhang D., Zan X. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – V. 25. – No. 3. – PP. 873–878.

97. Bonache V. Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/Cr₃C₂ addition and consolidation by SPS and HIP technologies / Bonache V., Salvador M.D., Fernández A., Borrell A. // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2011. – V. 29. – No. 2. – PP. 202–208.

98. Shen H. Study on temperature field induced in high frequency induction heating / Shen H., Yao Z.Q., Shi Y.J. // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2006. – V.

19. – PP. 190–196.

99. Raihanuzzaman R.M. Microstructure and mechanical properties and of pulse plasma compacted WC - Co / Raihanuzzaman R.M., Rosinski M., Xie Z., Ghomashchi R. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2016. – V. 60. – PP. 58–67.

100. Liu K. Effect of Co content on microstructure and mechanical properties of ultrafine grained WC-Co cemented carbide sintered by spark plasma sintering / Liu K., Wang Z., Yin Z., Cao L., Yuan J. // Ceramics International. – 2018. – V. 44 . – No. 15. – PP. 18711–18718.

101. Munir Z.A. Perspectives on the spark plasma sintering process / Munir Z.A., Ohyanagi M. // Journal of Materials Science. – 2020. – No. 56. – PP. 1–15.

102. Papynov E.K. Spark Plasma Sintering of Special-Purpose Functional Ceramics Based on UO_2 , ZrO_2 , $Fe_3O_4/\alpha-Fe_2O_3$ / Papynov E.K., Shichalin O.O., Medkov M.A., Grishchenko D.N., Tkachenko I.A., Fedorets A.N., Pechnikov V.S., Golub A. V., Buravlev I.Y., Tananaev I.G., Avramenko V.A., Fedoretsl A.N., Pechnikov V.S., Golub A. V., Buravlev I.Yu., Tananaev I.G., Avramenko V.A. // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – V. 44 . – No. 6. – PP. 632–640.

103. Papynov E.K. Spark Plasma Sintering as a high-tech approach in a new generation of synthesis of nanostructured functional ceramics / Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Y., Modin E.B., Portnyagin A.S., Tkachenko I.A., Belov A.A., Gridasova E.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A. // Nanotechnologies in Russia. – 2017. – V. 12 . – No.1–2. – PP. 49–61.

104. Chuvil'deev V.N. Preparation and investigation of ultrafine-grained tungsten carbide with high hardness and fracture toughness / Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskii Y. V., Sakharov N. V., Boldin M.S., Nokhrin A. V., Isaeva N. V., Shotin S. V., Lopatin Y.G., Smirnova E.S. // Doklady Physics. – 2015. – V. 60 . – No. 7. – PP. 288–291.

105. Chuvil'Deev V.N. High-strength ultrafine-grained tungsten-carbide-based materials obtained by spark plasma sintering / Chuvil'Deev V.N., Blagoveshchenskii Y. V., Boldin M.S., Sakharov N. V., Nokhrin A. V., Isaeva N. V., Shotin S. V., Lopatin Y.G., Belkin O.A., Smirnovaa E.S. // Technical Physics Letters. – 2015. – V. 41 . – No.

4. – PP. 397–400.

106. Ghasali E. Mechanical and microstructural properties of WC-based cermets: A comparative study on the effect of Ni and Mo binder phases / Ghasali E., Ebadzadeh T., Alizadeh M., Razavi M. // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44 . – No. 2. – PP. 2283–2291.

107. Guillon O. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments / Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J., Herrmann M. // *Advanced eng.* – 2014. – V. 16 . – No. 7. – PP. 830–849.

108. Morsi K. Combustion synthesis and the electric field: A review / Morsi K. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2017. – V. 26 . – No. 3. – PP. 199–209.

109. Mamedov V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method / Mamedov V. // *Powder Metallurgy*. – 2002. – V. 45 . – No. 4 – PP. 322–328.

110. Dvornik M.I. Variation in Strength, Hardness, and Fracture Toughness in Transition from Medium-Grained to Ultrafine Hard Alloy / Dvornik M.I., Zaitsev A. V. // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2018. – V. 27 . – No. 7. – PP. 3610–3618.

111. Chuvil'deev V.N. Sparking plasma sintering of tungsten carbide nanopowders / Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskiy Y. V., Nokhrin A. V., Sakharov N. V., Boldin M.S., Isaeva N. V., Shotin S. V., Lopatin Y.G., Smirnova E.S., Popov A.A., Belkin O.A., Semenycheva A. V. // *Nanotechnologies in Russia*. – 2015. – V. 10 . – No. 5–6. – PP. 434–448.

112. Chuvil'deev V.N. High-speed electropulse plasma sintering of nanostructured tungsten carbide: Part 1. Experiment / Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskii Y. V., Boldin M.S., Moskvicheva A. V., Sakharov N. V., Nokhrin A. V., Isaeva N. V., Shotin S. V., Lopatin Y.G., Pisklov A. V., Kotkov D.N. // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2014. – V. 55 . – No. 6. – PP. 592–598.

113. Simonenko T.L. Spark plasma sintering of nanopowders in the CeO₂-Y₂O₃ system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate-temperature solid electrolytes / Simonenko T.L., Kalinina M. V., Simonenko N.P.,

Simonenko E.P., Glumov O. V., Mel'nikova N.A., Murin I. V., Shichalin O.O., Papynov E.K., Shilova O.A., Mel'nikova N.A., Murin I. V., Shichalin O.O., Papynov E.K., Shilova O.A., Mel'nikova N.A., Murin I. V., Shichalin O.O., Papynov E.K., Shilova O.A. // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44 . – No. 16. – PP. 19879–19884.

114. Кузнецов Н.Т. Способ получения наноструктурированной карбидокремниевой керамики / Кузнецов Н.Т., Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко, Н.П. Авраменко В.А., Папынов Е.К., Шичалин О.О. – 2011. – №. 19. – 1–12 с.

115. Московских Д.О., Рогачев А. С. М.А.С. Способ получения нанокерамики методом совмещения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и искрового плазменного спекания / Московских Д.О., Рогачев А. С. М.А.С. – 2011. – №. 19. – 1–10 с.

116. Патент № 2681238 С1 Российская Федерация, МПК С22С 29/08, В82У 30/00, В22F 9/16. Способ получения спеченных изделий из электроэрозионных вольфрамосодержащих нанокпозиционных порошков : № 2018112280 : заявл. 05.04.2018 : опубл. 05.03.2019 / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, А. Ю. Алтухов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Юго-Западный государственный университет" (ЮЗГУ).

117. Papynov E.K. Synthesis of High-Density Pellets of Uranium Dioxide by Spark Plasma Sintering in Dies of Different Types / Papynov E.K., Shichalin O.O., Mironenko A.Y., Ryakov A. V., Manakov I. V., Makhrov P. V., Buravlev I.Y., Tananaev I.G., Avramenko V.A., Sergienko V.I. // *Radiochemistry*. – 2018. – V. 60. – No. 4. – PP. 362–370.

118. Papynov E.K. Sol-gel (template) synthesis of osteoplastic CaSiO₃/HAp powder biocomposite: “In vitro” and “in vivo” biocompatibility assessment / Papynov E.K., Shichalin O.O., Apanasevich V.I., Portnyagin A.S., Yu M. V., Yu B.I., Merkulov E.B., Kaidalova T.A., Modin E.B., Afonin I.S., Evdokimov I.O., Geltser B.I., Zinoviev S.V., Stepanyugina A.K., Kotciurbii E.A., Bardin A.A., Korshunova O.V. // *Powder Technology*. – 2020. – V. 367. – PP. 762–773.

119. Yarusova S.B. Synthesis of amorphous KAlSi₃O₈ for cesium radionuclide

immobilization into solid matrices using spark plasma sintering technique / Yarusova S.B., Shichalin O.O., Belov A.A., Azon S.A., Buravlev I.Y., Golub A.V., Mayorov V.Y., Gerasimenko A.V., Papynov E.K., Ivanets A.I., Buravleva A.A., Merkulov E.B., Nepomnyushchaya V.A., Kapustina O.V., Gordienko P.S. // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – No. 3. – PP. 3808–3817.

120. Papynov E.K.K. Application of carbonaceous template for porous structure control of ceramic composites based on synthetic wollastonite obtained via Spark Plasma Sintering / Papynov E.K., Mayorov V.Y., Portnyagin A.S., Shichalin O.O., Kobylyakov S.P., Kaidalova T.A., Nepomnyashiy A.V., Sokol'nitskaya T.A., Zub Y.L., Avramenko V.A., Kobylyakovt S.P., Kaidalova T.A., Nepomnyashiy A.V., Sokol'nitskaya T.A., Zub Y.L., Avramenko V.A. // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – No. 1. – PP. 1171–1176.

121. Papynov E.K. A complex approach to assessing porous structure of structured ceramics obtained by SPS technique / Papynov E.K., Portnyagin A.S., Modin E.B., Mayorov V.Y., Shichalin O.O., Golikov A.P., Pechnikov V.S., Gridasova E.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A. // *Materials Characterization*. – 2018. – V. 145. – PP. 294–302.

122. Shapkin N.P. Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis of SiC and SiC–HfB₂ Ceramics Based on Natural Renewable Raw Materials / Shapkin N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Zavjalov A.P., Belov A.A., Portnyagin A.S., Gerasimenko A. V., Drankov A.N. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – V. 66. – No. 5. – PP. 629–637.

123. Papynov E.K. Spark plasma sintering-reactive synthesis of SrWO₄ ceramic matrices for 90Sr immobilization / Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y., Belov A.A., Portnyagin A.S., Fedorets A.N., Azarova Y.A., Tananaev I.G., Sergienko V.I. // *Vacuum*. – 2020. – V. 180. – Article number: 109628.

124. Papynov E.K. Synthesis of Perovskite-Like SrTiO₃ Ceramics for Radioactive Strontium Immobilization by Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis / Papynov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O., Buravlev I.Y., Azon S.A., Gridasova E.A., Parotkina Y.A., Yagofarov V.Y., Drankov A.N., Golub A. V., Tananaev I.G. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – V. 66. – No. 5. – PP. 645–653.

125. Papynov E.K. Synthesis of Mineral-Like SrWO₄ Ceramics with the Scheelite Structure and a Radioisotope Product Based on It / Papynov E.K., Shichalin O.O., Belov A.A., Buravlev I.Y., Portnyagin A.S., Azon S.A., Shlyk D.K., Buravleva A.A., Parot'kina Y.A., Nepomnyushchaya V.A., Kornakova Z.E., Gridasov A. V., Tananaev I.G., Sergienko V.I. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – V. 66. – No. 9. – PP. 1434–1446.

126. Simonenko E.P. Impact of a Supersonic Dissociated Air Flow on the Surface of HfB₂–30 vol % SiC UHTC Produced by the Sol–Gel Method / Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Tal'skikh K.Y., Gridasova E.A., Avramenko V.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – V. 63. – No. 11. – PP. 1484–1493.

127. Simonenko E.P. Study of the Thermal Behavior of Wedge-Shaped Samples of HfB₂–45 vol % SiC Ultra-High-Temperature Composite in a High-Enthalpy Air Flow / Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Papynov E.K., Shichalin O.O., Kolesnikov A.F., Avramenko V.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – V. 63. – No. 4. – PP. 421–432.

128. Hu Z.Y. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications / Hu Z.Y., Zhang Z.H., Cheng X.W., Wang F.-C.C., Zhang Y.-F.F., Li S.-L.L. // *Materials and Design*. – 2020. – V. 191. – Article number: 108662.

129. Munir Z.A. Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process / Munir Z.A., Quach D. V., Ohyanagi M. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – V. 94. – No. 1. – PP. 1–19.

130. Biesuz M. What's new in ceramics sintering? A short report on the latest trends and future prospects / Biesuz M., Grasso S., Sglavo V.M. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2020. – V. 24. – No. 5. – Article number: 100868.

131. Ghasali E. Fabrication of magnesium-boron carbide metal matrix composite by powder metallurgy route: Comparison between microwave and spark plasma sintering / Ghasali E., Alizadeh M., Niazmand M., Ebadzadeh T. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 697. – PP. 200–207.

132. Munir Z.A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. // *Journal of Materials Science*. – 2006. – V. 41. – No. 3. – PP. 763–777.

133. Chuvil'deev V.N. Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis / Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskiy Y. V., Nokhrin A. V., Boldin M.S., Sakharov N. V., Isaeva N. V., Shotin S. V., Belkin O.A., Popov A.A., Smirnova E.S., Lantsev E.A. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 708. – PP. 547–561.

134. Vorona I. Reactive sintering of highly-doped YAG/Nd³⁺:YAG/YAG composite ceramics / Vorona I., Yavetskiy R., Doroshenko A., Parkhomenko S., Chernomorets E., Tolmachev A., Frolov S., Taranenko V., Limarenko R., Kosyanov D. // *Processing and Application of Ceramics*. – 2017. – V. 11. – No. 4. – PP. 290–295.

135. Simonenko N.P. Thin films of the composition 8% Y₂O₃–92% ZrO₂ (8YSZ) as gas-sensing materials for oxygen detection / Simonenko N.P., Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Popov V.S., Vasiliev A.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 62. – No. 6. – PP. 695–701.

136. Kosyanov D.Y. Al₂O₃–Ce:YAG and Al₂O₃–Ce:(Y,Gd)AG composite ceramics for high brightness lighting: Effect of microstructure / Kosyanov D.Y., Liu X., Vornovskikh A.A., Kosianova A.A., Zakharenko A.M., Zavjalov A.P., Shichalin O.O., Mayorov V.Y., Kuryavyi V.G., Qian X., Zou J., Li J. // *Materials Characterization*. – 2021. – V. 172. – Article number: 110883.

137. Simonenko T.L. Synthesis of BaCe_{0.9}xZrxY_{0.1}O₃ nanopowders and the study of proton conductors fabricated on their basis by low-temperature spark plasma sintering / Simonenko T.L., Kalinina M. V., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Glumov O. V., Mel'nikova N.A., Murin I. V., Shichalin O.O., Papynov E.K., Shilova O.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – No. 36. – PP. 20345–20354.

138. Papynov E.K. SPS technique for ionizing radiation source fabrication based on dense cesium-containing core / Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Y., Kuryavyi

V.G., Kaidalova T.A., Teplukhina L.V., Portnyagin A.S., Slobodyuk A.B., Belov A.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A., Sergienko V.I. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – V. 369. – PP. 25–30.

139. Kosyanov D.Y. Transparent 4 at% Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ ceramic by reactive spark plasma sintering / D. Yu. Kosyanov, R.P. Yavetskiy, I.O. Vorona, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, A.A. Vornovskikh, V.G. Kuryavyi, V. I. Vovna, K. S. Golokhvast, A.V. Tolmachev // *AIP Conference Proceedings* 1874, – 2017. – Article number: 040020.

140. Golovkina L.S. Spark Plasma Sintering of high-density fine-grained Y_{2.5}Nd_{0.5}Al₅O₁₂+SiC composite ceramics / Golovkina L.S., Orlova A.I., Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Lantcev E.A., Nokhrin A.V., Sakharov N.V., Zelenov A.Y. // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – V. 103. – PP. 211–215.

141. Papynov E.K. Reactive Spark Plasma Synthesis of Porous Bioceramic Wollastonite / Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y., Portnyagin A.S., Belov A.A., Maiorov V.Y., Skurikhina Y.E., Merkulov E.B., Glavinskaya V.O., Nomerovskii A.D., Golub A. V., Shapkin N.P. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. – V. 65. – No. 2. – PP. 263–270.

142. Reva V.P. Features of mechanochemical synthesis of tungsten and titanium carbides with participation of natural graphite / Reva V.P., Onishchenko D. V. // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2013. – V. 53. – No. 5. – PP. 330–334.

143. Reva V.P. The Mechanism of Metal Dispersion in the Presence of a Solid-Phase High Molecular Compound / Reva V.P. // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2016. – V. 52. – No. 1–2. – PP. 101–105.

144. Reva V.P. Mechanochemical grinding of metal using a destructured polymer / Reva V.P., Onishchenko D. V. // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. – 2013. – V. 42 – No. 2. – PP. 153–158.

145. Reva V.P. Efficiency of high-molecular compounds used as surface-active substances / Reva V.P., Moiseenko D. V., Onishchenko D. V. // *Journal of Surface Investigation*. – 2012. – V. 6. – No. 6. – PP. 979–984.

146. Reva V.P. Technology for processing high-speed steel turnings by powder metallurgy using a high-molecular compound / Reva V.P., Onishchenko D.V. //

Metallurgist. – 2012. – V. 56. – No. 7–8. – PP. 530–536.

147. Reva V.P. Effect of polymethyl methacrylate on the grinding of a metal-polymer system / Reva V.P., Moiseenko D. V., Onishchenko D. V. // *Inorganic Materials*. – 2012. – V. 48. – No. 11. – PP. 1096–1101.

148. Reva V.P. Using a mechanically degradable polymer as a surfactant / Reva V.P., Onishchenko D. V., Voronov B.A. // *Doklady Physical Chemistry*. – 2012. – V. 447 – No. 1. – PP. 191–192.

149. Reva V.P. Mechanochemical processes accompanying metal grinding in the presence of a high-molecular-weight compound / Reva V.P., Onishchenko D. V., Chakov V. V., Voronov B.A. // *Doklady Physical Chemistry*. – 2012. – V. 445. – No. 2. – PP.138–140.

150. Boldyrev V. V Mechanochemistry and mechanical activation of solids / Boldyrev V. V // *Russian Chemical Reviews*. – 2006. – V. 75. – No. 3. – PP. 177–189.

151. Reva V.P. Mechanochemical synthesis of tungsten carbide with the participation of various carbon components / Reva V.P., Onishchenko D. V. // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2014. – V. 55. – No. 1. – PP. 57–64.

152. Lin N. Influence of TiC additions on the corrosion behaviour of WC-Co hardmetals in alkaline solution / Lin N., He Y., Wu C., Liu S., Xiao X., Jiang Y. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2014. – V. 46. – PP. 52–57.

153. Liu X. Temperature distribution and neck formation of WC–Co combined particles during spark plasma sintering / Liu X., Song X., Zhang J., Zhao S. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – V. 488. – No. 1–2. – PP. 1–7.

154. Liu X. Spark plasma sintering densification mechanism for cemented carbides with different WC particle sizes / Liu X., Song X., Zhao S., Zhang J. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – V. 93. – No. 10. – PP. 3153–3158.

155. Kim H.-C. Rapid sintering process and mechanical properties of binderless ultra fine tungsten carbide / Kim H.-C., Yoon J.-K., Doh J.-M., Ko I.-Y., Shon I.-J. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – V. 435–436. – PP. 717–724.

156. Shon I.J. Sintering behavior and mechanical properties of WC-10Co, WC-10Ni

and WC-10Fe hard materials produced by high-frequency induction heated sintering / Shon I.J., Jeong I.K., Ko I.Y., Doh J.M., Woo K. Do // *Ceramics International*. – 2009. – V. 35 – No. 1. – PP. 339–344.

157. Wu W.-W. Reactive spark plasma sintering of binderless WC ceramics at 1500°C / Wu W.-W., Suzuki T., Sakka Y., Liu J.-X., Zhang G.-J., Zou J., Sun S.-K. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – V. 43. – PP. 42–45.

158. Rosa J.M.B. Study of characteristics and properties of spark plasma sintered WC with the use of alternative Fe-Ni-Nb binder as Co replacement / Rosa J.M.B., Lugon R.D., Silva K. de S., Chagas V.M. das, Guimarães R. da S., Carvalho C.S. de, Barreto L.P. de P., Filgueira M. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2020. – V. 92. – Article number: 105316.

159. Shi X.L. Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC–6.29Co nanocrystalline composite powder / Shi X.L., Shao G.Q., Duan X.L., Yuan R.Z., Lin H.H. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – V. 392. – No. 1–2. – PP. 335–339.

160. Manière C. Simultaneous spark plasma sintering of multiple complex shapes / Manière C., Torresani E., Olevsky E.A. // *Materials* – 2019. – T. 12 – No 2 – PP.1–14.

161. Manière C. All-Materials-Inclusive Flash Spark Plasma Sintering / Manière C., Lee G., Olevsky E.A. // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – No. 1. – PP. 1–8.

162. Lee G. Densification mechanism and mechanical properties of tungsten powder consolidated by spark plasma sintering / Lee G., McKittrick J., Ivanov E., Olevsky E.A. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – V. 61. – PP. 22–29.

163. Govea-Alcaide E. The spatial distribution of temperature and oxygen deficiency in spark-plasma sintered superconducting Bi-based materials / Govea-Alcaide E., Pérez-Fernández J.E., Machado I.F., Jardim R.F. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2014. – V. 455. – PP. 35–38.

164. Sakkaki M. Numerical simulation of heat transfer during spark plasma sintering of zirconium diboride / Sakkaki M., Sadegh Moghanlou F., Vajdi M., Shahedi Asl M.,

Mohammadi M., Shokouhimehr M. // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – No. 4. – PP. 4998–5007.

165. Song X. Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering / Song X., Liu X., Zhang J. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – V. 89. – No. 2. – PP. 494–500.

166. Lee G. Effect of electric current on densification behavior of conductive ceramic powders consolidated by spark plasma sintering / Lee G., Olevsky E.A., Manière C., Maximenko A., Izhvanov O., Back C., McKittrick J. // *Acta Materialia*. – 2018. – V. 144. – PP. 524–533.

167. Antou G. Spark plasma sintering of zirconium carbide and oxycarbide: Finite element modeling of current density, temperature, and stress distributions / Antou G., Mathieu G., Troiliard G., Maître A. // *Journal of Materials Research*. – 2009. – V. 24. – No. 2. – PP. 404–412.

168. Garay J.E. Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials / Garay J.E. // *Annual Review of Materials Research*. – 2010. – V. 40. – No. 1. – PP. 445–468.

169. Rahaman M.N. *Ceramic Processing and Sintering* / M. N. Rahaman – CRC Press, – 2017. – 875 p.

170. Dvornik M.I. Control of Carbon Content in Ultrafine Cemented Carbide by Heat Treatment in Reducing Atmospheres Containing Carbon Oxides / Dvornik M.I., Mikhaylenko E.A. // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2018. – V. 27 – No. 7. – PP. 3610–3618.

171. Fang Z.Z. Correlation of transverse rupture strength of WC-Co with hardness / Fang Z.Z. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2005. – V. 23 – No. 2. – PP. 119–127.

172. Kurlov A.S. *Tungsten Carbides. Structure, Properties and Application in Hardmetals* / A. S. Kurlov, A. I. Gusev – Cham: Springer International Publishing, – 2013. – 242 p.

Приложение. Акты внедрения.



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
А.С. Самардак
«*AS*» 2022 г.



АКТ

использования результатов диссертационной работы аспиранта
Буравлевой А.А. в учебном процессе

Настоящим актом подтверждаем, что научные результаты диссертационной работы Буравлевой А.А. «Получение твердых сплавов на основе карбида вольфрама комбинациями методов механосинтеза/активации и искрового плазменного спекания» используются в учебном процессе Департамента промышленной безопасности Политехнического института (школы) автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДФУ) в области материаловедения (курсы «Технологические основы производства порошковых материалов», «Методы исследования материалов и процессов», «Структура и свойства керамических и композиционных материалов»).

Руководитель образовательной программы

«Материаловедение и технологии новых материалов»

кан. тех. наук, доцент,
доцент Департамента промышленной безопасности
Политехнического института (Школы)

Рева В.П.

*Корвункина
Департамент
А.А. Буравлева*



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
А.С. Самардак
«01» _____ 2022 г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы аспиранта
Буравлевой А.А. в учебном процессе

Настоящим актом подтверждаем, что научные результаты диссертационной работы Буравлевой. А.А. «Получение твердых сплавов на основе карбида вольфрама комбинациями методов механосинтеза / активации и искрового плазменного спекания» используются в учебном процессе в Институте наукоемких технологий и передовых материалов (Школа) автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДФУ) по направлениям 22.03.01 и 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов (бакалавриат и магистратура) при чтении курсов «Материаловедение и технологии функциональных керамик», «Методология выбора материалов и технологий» и «Основы технологии получения материалов».

Директор ИНТиПМ
д.ф-м.н , профессор

Огнев А.В.