

На правах рукописи



Терентьев Дмитрий Сергеевич

**ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МОНОКАРБИДА
ВОЛЬФРАМА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ВОЛЬФРАМОКОБАЛЬТОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ**

Специальность: 05.16.09 – материаловедение (в машиностроении)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Новосибирск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирский государственный технический университет» и Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Научный руководитель: кандидат технических наук, профессор
Буров Владимир Григорьевич

Официальные оппоненты:

Кульков Сергей Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения» Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией физики наноструктурных керамических материалов.

Осколкова Татьяна Николаевна, кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный индустриальный университет», доцент кафедры обработки металлов давлением и металловедения.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится 5 декабря 2013 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.173.13 в Новосибирском государственном техническом университете по адресу: 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского государственного технического университета.

Автореферат разослан « » ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, доцент



Иванцовский В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В последние десятилетия многие зарубежные производители изделий из металлокерамических твердых сплавов добились существенных результатов в области разработки новых технологий, обеспечивающих повышение качества этих материалов. Потребителям предложена широкая номенклатура изделий из твердых сплавов для различных областей применения. Российские производители в результате длительного недофинансирования исследований утратили значительную часть рынка твердосплавных инструментов. До сегодняшнего дня в Российской Федерации действует ГОСТ 3882-74, определяющий номенклатуру, свойства и область применения твердых сплавов, которые уже не в полной мере удовлетворяют потребителей.

Производство изделий из твердых сплавов с высокими показателями физико-механических и эксплуатационных свойств является одним из направлений, определяющих технологический потенциал страны. В настоящее время перспективными представляются несколько путей повышения качества твердых сплавов: улучшение свойств карбидной и связующей фаз, получение сплавов с градиентной структурой, разработка износостойких покрытий, разработка сплавов с ультрадисперсной структурой. В качестве одного из способов повышения эксплуатационных характеристик вольфрамкобальтовых твердых сплавов рассматривается добавление в состав твердосплавных порошковых смесей наноразмерных частиц WC .

Литературные данные по повышению физико-механических и эксплуатационных свойств вольфрамкобальтовых твердых сплавов за счет введения наноразмерных частиц карбида вольфрама достаточно противоречивы. В процессе жидкофазного спекания, используемого при производстве вольфрамкобальтовых твердых сплавов, частицы WC активно взаимодействуют с кобальтом. При спекании происходит перекристаллизация материала, в результате которой за счет мелких частиц WC увеличиваются размеры более крупных. Использование наноразмерных частиц WC в исходных порошковых смесях не является гарантией создания твердых сплавов со сверхмелким зерном упрочняющей фазы, но в значительной степени изменяет характер процессов, протекающих на всех стадиях формирования вольфрамкобальтовых твердых сплавов. Выяснение особенностей взаимодействия наноразмерных частиц WC между собой и с кобальтом в процессе формирования твердых сплавов является актуальным, как с позиции получения новых знаний, так и с позиции их практического применения при производстве твердосплавных изделий.

Исследования проведены при финансовой поддержке проекта, выполненного в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ в 2013 г. и в плановом периоде в 2013-2014 гг.; в рамках проектов федеральных целевых программ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», а также в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)».

Степень разработанности темы исследования

Наноразмерные порошки монокарбида вольфрама могут быть получены с использованием нескольких методов. Наиболее эффективными по производительности являются плазмохимический синтез и механоактивация (размол в планетарных мельницах и атриторах). Технологии получения наноразмерных порошков монокарбида вольфрама доведены до промышленного уровня. В 2012 году стоимость одного кг порошка составляла 2500...5000 Евро. Это в 25...50 раз больше стоимости порошков *WC* с размером зерна более 1 мкм. В научно-технической литературе недостаточно сведений о влиянии условий формирования наноразмерных частиц *WC* на их структуру и свойства. Также ограничены сведения о влиянии свойств наноразмерных частиц *WC* на их поведение при взаимодействии с матричными материалами в процессе формирования твердого сплава жидкофазным спеканием. Проблема заключается в том, что частицы монокарбида вольфрама и, тем более, наноразмерные частицы, обладают различным содержанием углерода (от 5,95 до 6,2 атомных процентов), что в значительной степени определяет технологию приготовления компактов и последующего жидкофазного спекания твердых сплавов. Автору диссертационной работы в процессе анализа степени разработанности темы не удалось получить информацию о рекомендациях по оптимизации количества наноразмерных частиц *WC* в исходных порошковых смесях, несмотря на то, что во многих работах (В. И. Калиты, А. С. Курлова, А. А. Зайцева, М. П. Лебедева, В. А. Фальковского, В. С. Панова, В. П. Сабурова, В. Г. Заводинского, Л. И. Клячко) имеется информация о положительном влиянии наноразмерных частиц упрочняющей фазы на свойства спеченных вольфрамокобальтовых твердых сплавов; также известно, что использование наноразмерных частиц *WC* позволяет изготавливать изделия с субмикронной структурой.

Цель работы заключается в повышении физико-механических и эксплуатационных свойств вольфрамокобальтовых твердых сплавов модифицированием наноразмерными частицами монокарбида вольфрама.

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

1. Выявление влияния условий формирования наноразмерных частиц карбида вольфрама на свойства вольфрамокобальтовых твердых сплавов, спеченных из порошковых смесей с добавками этих частиц;
2. Определение характера взаимодействия наноразмерных частиц карбида вольфрама между собой и с компонентами вольфрамокобальтовых порошковых смесей на стадиях изготовления изделий из твердых сплавов;
3. Исследование условий формирования наноразмерных частиц монокарбида вольфрама стехиометрического состава;
4. Определение оптимального количества добавок наноразмерных частиц карбида вольфрама в твердосплавных порошковых смесях, позволяющее повысить прочностные и эксплуатационные свойства вольфрамокобальтовых твердых сплавов;
5. Разработка технологических рекомендаций по формированию вольфрамокобальтовых твердых сплавов из порошковых смесей, содержащих наноразмерные частицы монокарбида вольфрама.

Научная новизна

1. Установлено, что использование наноразмерных частиц монокарбида вольфрама, полученных карбидизацией в газовой атмосфере наноразмерных трубок и пластин оксида вольфрама, позволяет обеспечить при жидкофазном спекании вольфрамокобальтовых твердых сплавов формирование ультрадисперсной структуры и приводит к повышению комплекса прочностных и эксплуатационных свойств этих материалов.

2. Доказано, что при нагреве твердосплавных порошковых смесей, содержащих наноразмерные частицы монокарбида вольфрама, температура появления жидкой фазы снижается на 20...50 °С, при этом полное растворение наноразмерных частиц происходит при температурах 800...1100 °С.

3. Выявлен эффект эпитаксиального роста наноразмерных трубок и пластин оксида вольфрама при взаимодействии наноразмерных частиц металлов с крупнозернистыми частицами монокарбида вольфрама, спекаемыми до появления жидкой фазы. Карбидизация полученных нанотрубок в газовой атмосфере позволяет синтезировать малодефектные наноразмерные частицы монокарбида вольфрама.

4. Установлено влияние массового содержания наноразмерных частиц монокарбида вольфрама в твердосплавной порошковой смеси на уровень физико-механических и эксплуатационных свойств вольфрамокобальтовых твердых сплавов. Содержание наноразмерных частиц WC, обеспечивающее наилучшие прочностные свойства, составляет 2,5 % от массы твердого сплава. Наилучшие триботехнические свойства достигаются при добавлении 5 % наноразмерных частиц WC.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Подтверждено положительное влияние наноразмерных частиц монокарбида вольфрама на снижение среднего размера частиц упрочняющей фазы спеченных вольфрамокобальтовых твердых сплавов. Доказано, что наноразмерные частицы монокарбида вольфрама, вводимые в твердосплавную порошковую смесь, взаимодействуя с кобальтом, способствуют образованию сложных карбидов и эвтектики, которая смачивает каркас из частиц монокарбида вольфрама.

2. Показано, что баланс углерода в наноразмерных частицах монокарбида вольфрама играет такую же важную роль, как и баланс углерода в спекаемых твердосплавных порошковых смесях. Недостаток углерода в наноразмерных частицах монокарбида вольфрама приводит к формированию в спеченном твердом сплаве микрообъемов, содержащих сложные карбиды типа $(W, Co)_6C$, которые снижают прочностные и эксплуатационные свойства композиционного материала.

3. Разработан способ получения нанотрубок оксида вольфрама (патент РФ № 2451577), являющихся исходным материалом для синтеза бездефектных наноразмерных частиц монокарбида вольфрама.

4. Разработана и внедрена в учебный процесс установка для проведения испытаний в условиях трения о нежестко закрепленные частицы абразива. Установка позволяет выполнять триботехнические испытания различных ма-

шиностроительных материалов в широком диапазоне режимов, в том числе, предусмотренных ГОСТ 23.208-79.

5. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при чтении лекций и выполнении лабораторных работ в курсе «Технология производства композиционных и порошковых материалов» по направлению «Материаловедение и технология новых материалов»

Методология и методы исследования

Поставленные в работе задачи исследования решались поэтапно: исследование свойств наноразмерных частиц карбида вольфрама, в зависимости от способа их получения; исследование влияния размеров частиц карбида вольфрама и металла связки на характер их взаимодействия при формировании порошковых смесей и компактов из этих смесей; исследование взаимодействия наноразмерных частиц карбида вольфрама между собой и в порошковых смесях при нагреве до температур плавления. Каждый этап исследований выполнялся с учетом полученных ранее результатов. Для проведения исследований использовались порошковые материалы, выпускаемые в условиях промышленного производства твердых сплавов, наноразмерные порошки монокарбида вольфрама и наноразмерные частицы металлов, полученные в лабораторных условиях методом электрического взрыва кобальта, меди и серебра. Для реализации процесса карбидизации наноразмерных частиц оксида вольфрама использовались смесь аргона с углекислым газом и пропан. Для приготовления порошковых смесей и формирования компактов использовались: планетарная мельница *Fritsch Pulverisette 6* и лабораторный пресс *Carver*, развивающий усилие до 100 тонн. Условия приготовления порошковых смесей и технология компактирования отработывались экспериментально с учетом имеющихся в научно-технической литературе сведений. Для обеспечения достоверности анализа полученных результатов в процессе исследований изготавливались эталонные образцы из промышленных твердосплавных смесей и из смесей, приготовленных в тех же условиях, что и экспериментальные, но без содержания наноразмерных частиц. Спекание порошковых компактов проводили в электропечи сопротивления вакуумного типа СГВ-2.4.2/15 ИЗ, обеспечивающей нагрев до 1500 °С при вакууме в рабочей камере $1,3 \times 10^{-3}$ Па.

Исследование морфологии исходных порошков, твердосплавных порошковых смесей, порошковых компактов, микроструктуры твердых сплавов, подвергнутых глубокому травлению, фрактограмм изломов спеченных образцов, подвергнутых разрушению при прочностных испытаниях, проводили на растворяемом электронном микроскопе *Carl Zeiss EVO50 XVP*. Изучение тонкой структуры наноразмерных частиц осуществляли на трансмиссионном электронном микроскопе *Tecnaï G2*. Структуру вольфрамкобальтовых твердых сплавов изучали на оптическом микроскопе *Carl Zeiss Axio Observer A1m*.

Фазовый состав исходных порошков, фазовые превращения, происходящие при жидкофазном спекании твердосплавных порошковых смесей и во время синтеза нанотрубок оксида вольфрама, изучались с использованием рентгеновского дифрактометра *ARL-X'TRA*, оснащенного высокотемпературной каме-

рой *Anton Paar HTK 2000N*. Исследование химической активности исходных порошков и приготовленных порошковых смесей, а также оценку жаростойкости спеченных сплавов проводили на приборе синхронного термического анализа *NETZSCH Jupiter STA 449c*. В процессе нагрева в контролируемой атмосфере оценивали изменение массы образцов, скорость изменения массы и тепловые эффекты.

Твердость спеченных твердых сплавов определяли на микротвердомере *402 MVD Wolpert Group* и на твердомере *600 MRD Wolpert Group*. Прочностные испытания проводили на универсальной сервогидравлической установке *Instron 300 DX*. Износостойкость твердых сплавов оценивали на специально созданных установках при трении о закрепленные частицы абразива в соответствии с ГОСТ 17367-71 и при трении о нежестко закрепленные частицы абразива. Для проведения испытаний использовали карбид кремния. Зернистость абразивного материала шлифовальной бумаги и свободного абразива соответствовала марке P150 (№ 8 по ГОСТ 3647-80).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования влияния условий формирования наноразмерных частиц монокарбида вольфрама на свойства вольфрамокобальтовых твердых сплавов, спекаемых с добавками этих частиц.

2. Результаты исследования характера взаимодействия наноразмерных частиц карбида вольфрама с твердосплавными порошковыми смесями на стадиях изготовления изделий из вольфрамокобальтовых твердых сплавов.

3. Результаты исследования влияния дисперсности компонентов твердосплавных порошковых смесей, содержащих наноразмерные частицы, на характер их взаимодействия при формировании вольфрамокобальтовых твердых сплавов.

4. Комплекс технологических решений, позволяющих обеспечить повышенные показатели прочностных и эксплуатационных свойств вольфрамокобальтовых твердых сплавов путем введения в состав спекаемых твердосплавных порошковых смесей наноразмерных частиц карбида вольфрама.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием широкого спектра методик исследования; применением статистических методов обработки полученных результатов измерений; прямым и косвенным подтверждением данных, полученных в работе, с результатами исследований, выполненных другими авторами.

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (г. Новосибирск, 2009, 2011); на Всероссийской научно-технической конференции «Наука. Промышленность. Оборона» (г. Новосибирск, 2011); на XX Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (г. Пермь, 2010); на XVI Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2010); на 8-й, 9-й и 10-й всероссийских научно-практических конференциях «Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышлен-

ности на современном этапе» (г. Новосибирск, 2010 - 2012); на XI, XII и XIII Международных научно-технических Уральских школах - семинарах металлургов-молодых ученых (г. Екатеринбург, 2010 - 2012); на Всероссийской молодежной конференции «Машиностроение – традиции и инновации» (г. Юрга, 2011); на V международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Образование, наука, инновации – вклад молодых исследователей» (г. Кемерово, 2010).

По результатам исследований опубликовано 19 работ, из них: 5 статей в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, 1 – патент РФ, 1 – в зарубежном издании, 12 – в сборниках научных трудов и трудов международных и всероссийских научно-технических конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, основных результатов, заключения, списка литературы из 205 наименований, приложений. Работа изложена на 201 странице основного текста, содержит 85 рисунков и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена характеристика области исследования и обоснована актуальность темы исследования, степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, изложена методология и методы исследования, приведены положения, выносимые на защиту, обоснована степень достоверности результатов и перечислены мероприятия, на которых они докладывались.

В первом разделе «Формирование вольфрамкобальтовых твердых сплавов из порошковых смесей, содержащих наноразмерные частицы монокарбида вольфрама», проведен аналитический обзор публикаций в научно-технической литературе и патентных базах данных, посвященных вопросам получения наноразмерных частиц карбида вольфрама и основным механизмам сдерживания роста зерна монокарбида вольфрама в процессе спекания твердых сплавов. Рассмотрены возможные механизмы взаимодействия наноразмерных частиц с твердосплавными порошковыми смесями в процессе спекания твердых сплавов, оценен уровень физико-механических свойств ультрадисперсных и субмикронных твердых сплавов.

В настоящее время в мире насчитывается около 400 фирм, выпускающих металлокерамические твердые сплавы. Ведущими зарубежными производителями режущего инструмента на вольфрамкобальтовой основе являются фирмы *Sandvik Coromant*, *Seco* (Швеция), *Hertel Kennametal AG*, *Boat Int.*, *H.C. Starck GmbH & Co KG*, *Konrad Friedrichs GmbH & Co KG*, *Krupp Widia GMBH* (Германия), *Mitsubishi Carbide*, *Sumitomo Electric* (Япония), *Kennametal Inc.*, *Nanodync Inc.* (США), *Ceratizit S. A.* (Австрия-Люксембург), *Iscar Ltd* (Израиль), *Korloy* (Корея). Крупными российскими компаниями являются ОАО КЗТС, ФГУП ВНИИТС, ОАО Твердосплав, ОАО Победит. Характерными особенностями твердых сплавов, выпускаемых многими компаниями, являются: размер зерна карбидной фазы в диапазоне 0,1...0,7 мкм, содержание кобальта в интервале 6...25 % массы сплава, использование легирующих добавок – карбидов VC и

Cr_3C_2 в количестве до 1 % от массы сплава.

Многие компании применяют исходные твердосплавные смеси с размером частиц WC в диапазоне 0,1...0,2 мкм и добавками наноразмерных частиц. При спекании порошковых компактов из-за интенсивного роста зерен WC (в 4...5 раз) не удается получить сплавы с размером частиц упрочняющей фазы менее 0,2...0,5 мкм. Использование в производстве вольфрамокобальтовых твердых сплавов горячего прессования порошковых смесей, содержащих частицы WC с размером 50...80 нм и применение ингибиторов роста зерна упрочняющей фазы позволяет получить сплавы с зернистостью в диапазоне 100...400 нм.

Высокие эксплуатационные свойства вольфрамокобальтовых твердых сплавов в значительной степени определяются сочетанием показателей твердости и предела прочности при изгибе. На сегодняшний день уровень предела прочности при изгибе ультрадисперсных вольфрамокобальтовых твердых сплавов, получаемых жидкофазным спеканием, достигнутый российскими и мировыми производителями (*Carbide Alloy Corp.*, ФГУП ВНИИТС), составляет 2000 МПа, при твердости 17...21 ГПа. Более высокие показатели прочности при изгибе могут быть достигнуты при использовании ингибиторов роста зерна WC и применения технологий твердофазного спекания.

Во втором разделе «Материалы и методы исследования» изложены сведения о материалах, используемых в исследованиях, методах проведения исследований и оборудовании, необходимом для проведения экспериментов.

При выполнении работы исследовали влияние: условий получения наноразмерных частиц карбида вольфрама на свойства вольфрамокобальтовых твердых сплавов; условий приготовления порошковых компактов, содержащих наноразмерные частицы, на процесс формирования твердых сплавов при жидкофазном спекании; условий спекания вольфрамокобальтовых твердых сплавов с добавками наноразмерных частиц монокарбида вольфрама, обеспечивающих повышение их прочностных и эксплуатационных свойств; оценивали уровень механических свойств твердых сплавов.

В третьем разделе «Синтез наноразмерных частиц монокарбида вольфрама и их влияние на процессы формирования вольфрамокобальтовых твердых сплавов» представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на получение частиц монокарбида вольфрама с размерами менее 100 нм методами плазмохимического синтеза и газовой карбидизации. Показано, что плазмохимический синтез позволяет синтезировать частицы карбида вольфрама с размером 5...15 нм, среднее содержание углерода в которых меньше 50 атомных процентов.

При экспериментальном исследовании влияния размера частиц упрочняющей фазы и частиц металла связки на характер процессов, протекающих при нагреве до температур плавления, был выявлен эффект эпитаксиального роста наноразмерных трубок и пластинчатых образований оксида вольфрама в результате взаимодействия наноразмерных частиц меди с крупными частицами монокарбида вольфрама. Нагрев порошковых смесей, содержащих по массе 90 % частиц карбида вольфрама и 10 % наноразмерных частиц меди, размещенных

на керамической подложке, способствует формированию монокристаллической структуры в синтезируемых кристаллах оксида вольфрама при нагреве до 1100 °С (рисунок 1 а, б). Размер поперечного сечения кристаллов составляет 50...150 нм при длине кристаллов от 20 до 30 мкм. Уменьшение массового содержания меди в порошковой смеси до 5 % способствует формированию композиции столбчатых и пластинчатых кристаллов оксида вольфрама (рисунок 1 в), характерной особенностью которых является уменьшение длины. Методом просвечивающей электронной микроскопии и электронографии доказана малая дефектность полученных наноразмерных трубок оксида вольфрама (рисунок 1 б, г). Изменение геометрии частиц оксида вольфрама зависит от объемной доли пассивированного слоя и равномерности распределения наноразмерных частиц меди в порошковой смеси.

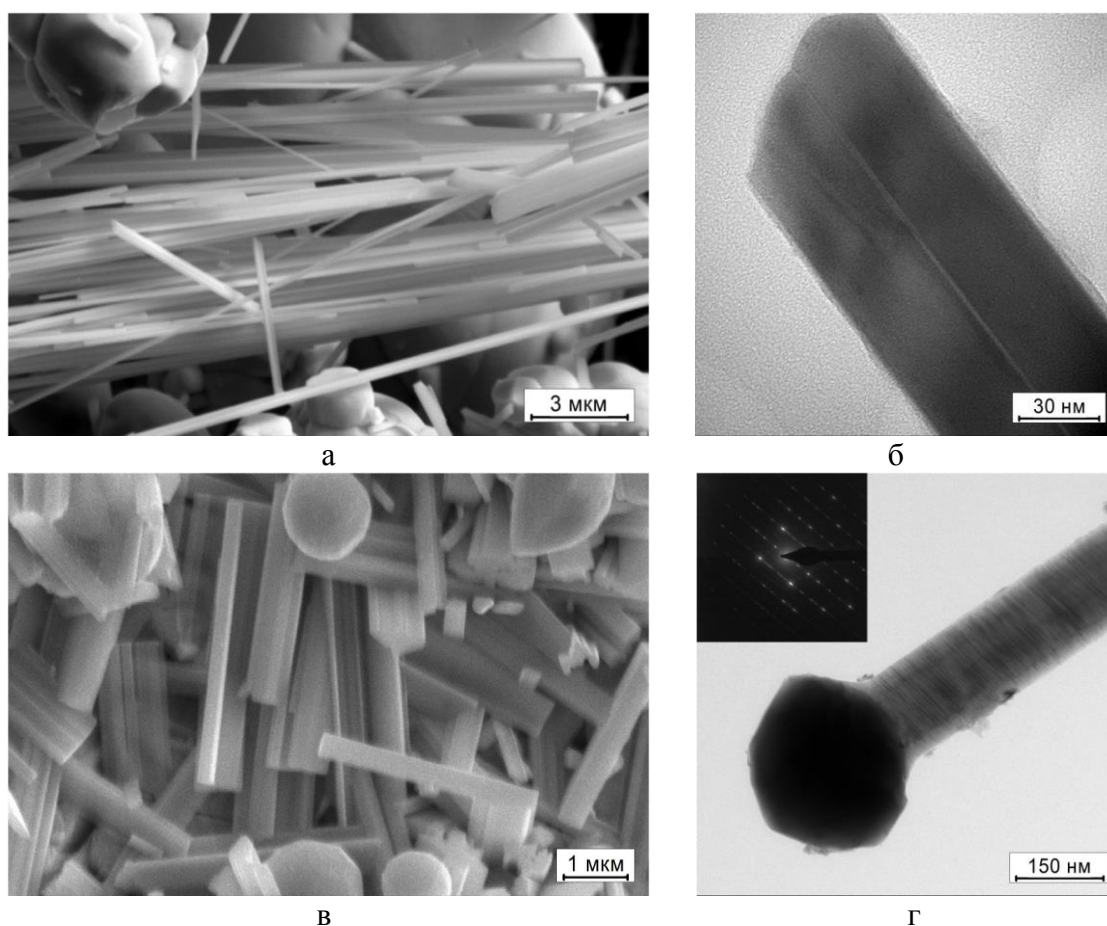


Рисунок 1 - Морфология поверхности (а, в) и тонкая структура (б, г) наноразмерных трубок и пластин оксида вольфрама

Использование наноразмерных монокристаллов оксида вольфрама для синтеза наноразмерных частиц карбида вольфрама путем карбидизации в углеродородной газовой среде позволяет обеспечить малодефектность структуры получаемых частиц. Установлено, что наноразмерные трубки оксида вольфрама при нагреве выше 1100 °С оплавляются, поэтому газовую карбидизацию необходимо проводить ниже этой температуры. Выяснено, что при температуре карбидизации выше 1000 °С, обеспечивающей высокую скорость карбидизации, происходит существенное увеличение количества свободного углерода в продуктах синтеза. Увеличение времени карбидизации при температуре 1000 °С

более 10 мин и при 900 °С более 20 мин существенного влияния на количество и свойства наноразмерных частиц карбида вольфрама не оказывает, но приводит к увеличению количества свободного углерода. Тонкая структура наноразмерных частиц WC после карбидизации при различных температурно-временных режимах представлена на рисунок 2 (а, б).

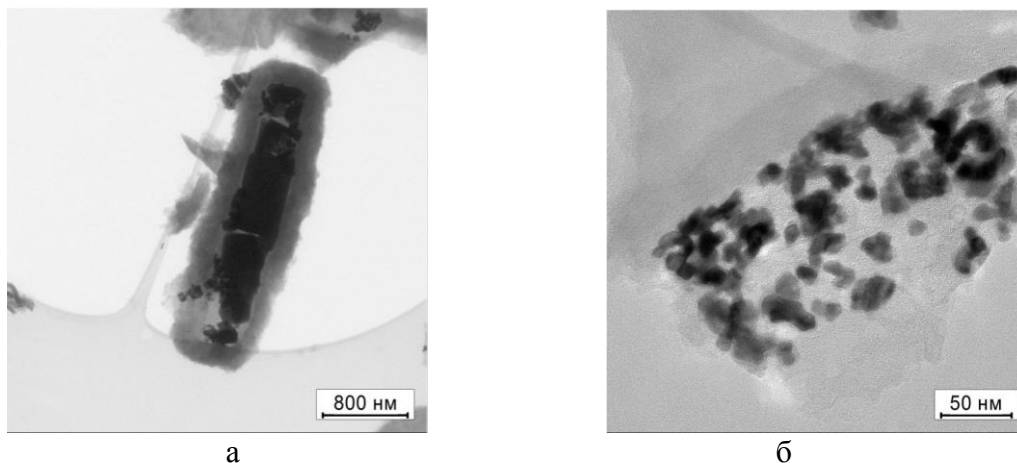
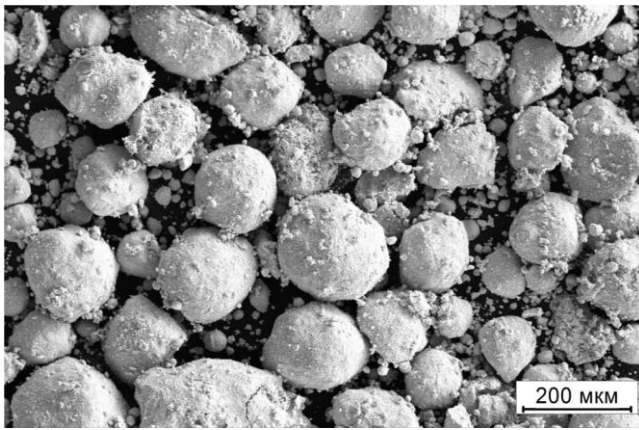


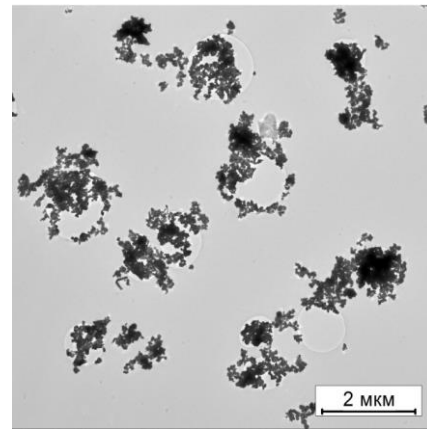
Рисунок 2 - Тонкая структура наночастиц карбида вольфрама, полученных газовой карбидизацией нанотрубок и пластин оксида вольфрама

Использование наноразмерных кристаллов оксида вольфрама для синтеза наноразмерных частиц карбида вольфрама путем карбидизации с использованием нагрева в углеводородной газовой среде позволяет обеспечить низкую дефектность структуры получаемых частиц. Эксперименты, проведенные в работе, позволили установить, что наноразмерные трубки оксида вольфрама при нагреве выше 1100 °С оплавляются, теряют свою форму и увеличиваются в размерах, поэтому газовую карбидизацию необходимо проводить ниже этой температуры. Во время карбидизации наноразмерные трубки и пластины исходного оксида вольфрама разрушаются под действием возникающих напряжений. При этом формируются частицы монокарбида вольфрама размером 10...100 нм, которые по результатам анализа имеют стехиометрический состав.

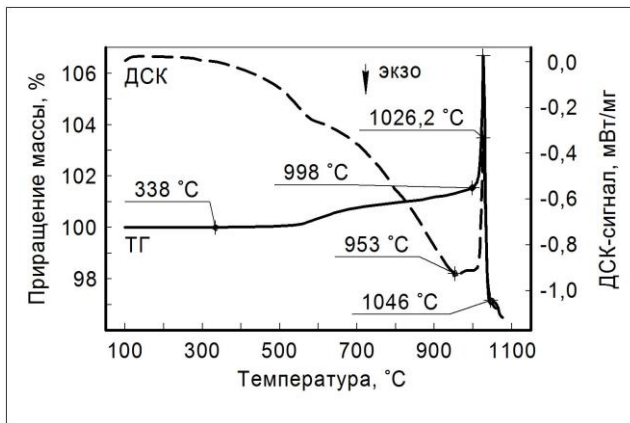
Исследование поведения наноразмерных частиц карбида вольфрама показало, что при нагреве в вакууме до 1100 °С развивается процесс их спекания (рисунок 3 а - г), чего не происходит при нагреве частиц микронных размеров. Наноразмерные частицы карбида вольфрама объединяются в крупные сфероподобные образования размером до 200 мкм (рисунок 3 а). При исследовании элементов этих образований на трансмиссионном микроскопе установлено, что на медную сетку осаждаются не отдельные частицы WC , а их группы (рисунок 3 б). При больших увеличениях можно наблюдать мостики между частицами WC (рисунок 3 г), наличие которых свидетельствует о спекании частиц между собой. Дифференциальная сканирующая калориметрия (рисунок 3 в) свидетельствует о плавлении поверхностного слоя частиц при температуре 1026 °С.



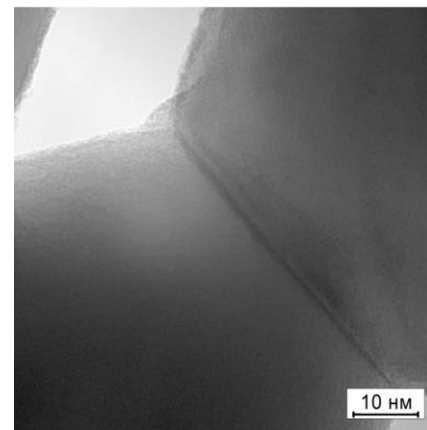
а



б



в



г

Рисунок 3 - Образование агрегатов (а, б) наноразмерных частиц карбида вольфрама при нагреве до температуры 1100 °С и их спекание (в, г) при температуре 1026 °С

Порошковые смеси крупнозернистого и наноразмерного монокарбида вольфрама, полученные в результате разделения продуктов газовой карбидизации, использовались в качестве компонентов твердых сплавов.

Показано, что равномерность распределения наноразмерных частиц WC в твердосплавных порошковых смесях оказывает существенное влияние на физико-механические и эксплуатационные свойства вольфрамокобальтовых твердых сплавов. Предложены режимы приготовления твердосплавных порошковых смесей, содержащих наноразмерные частицы карбида вольфрама.

Результаты электронно-микроскопических исследований дают основания утверждать, что для достижения максимального эффекта от модифицирования вольфрамокобальтовых твердых сплавов наноразмерными частицами WC необходимо обеспечить равномерность их распределения в порошковых смесях и спекаемых компактах с целью снижения вероятности образования крупных агрегатов при спекании. Формирование вольфрамокобальтовых твердых сплавов из порошковых смесей, содержащих наноразмерные частицы WC, требует совершенствования технологий подготовки порошковых смесей, компактирования и спекания. При выполнении исследований были экспериментально определены оптимальные условия формирования твердых сплавов, как содержащих наноразмерные частицы, так и без них. В качестве контрольных образцов использовали компакты, спеченные из тех же порошковых твердосплавных смесей, но не содержащих наноразмерных частиц WC.

В четвертом разделе «Структура и механические свойства вольфрамкобальтовых твердых сплавов, спеченных из порошковых смесей, содержащих наноразмерные частицы монокарбида вольфрама» приведены результаты испытаний твердых сплавов, сформированных из порошковых смесей с добавками наноразмерных частиц WC и контрольных образцов. Структура вольфрамкобальтовых твердых сплавов, спеченных в лабораторных условиях, представлена на рисунке 4 (а, б).

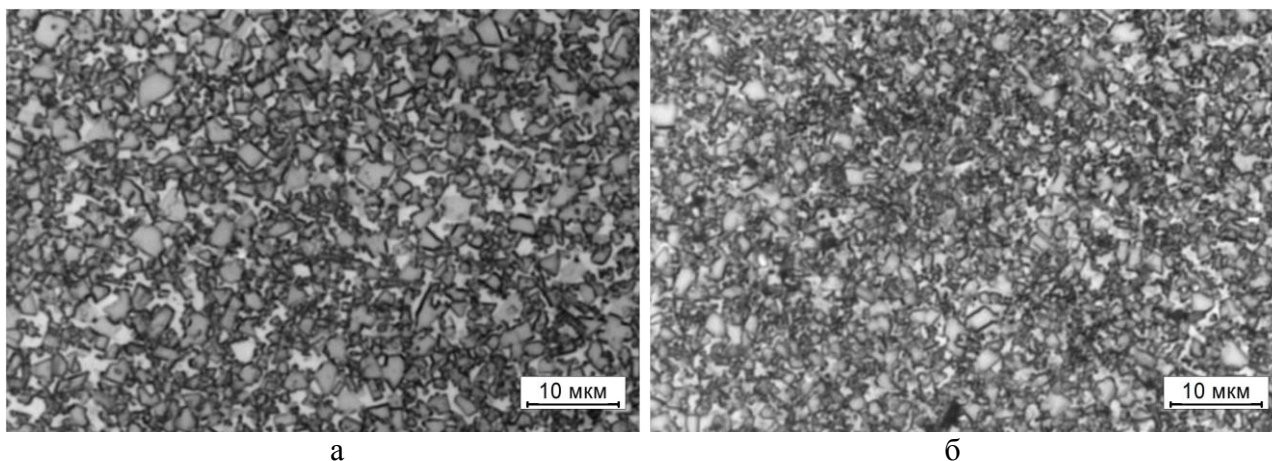


Рисунок 4 - Микроструктура твердых сплавов: а – BK15, б – BK15 + 1 % $n-WC$ (мас.)

Эталонные образцы, содержащие 85 % WC + 15 % Co (рисунок 4 а), имеют зерна карбида вольфрама размером 0,5...4 мкм (количество зерен размером 0,5...1 мкм составляло не более 30 %). Введение наноразмерных частиц WC в твердосплавные смеси в количестве от 1 до 5 % от массы сплава, приводит к снижению температуры появления жидкой фазы и измельчению структуры сплава (рисунок 4 б). Средний размер зерна WC в этом сплаве составил 2 мкм при минимальном размере зерен монокарбида вольфрама 300 нм.

Диаграммы микротвердости HV и прочности при изгибе твердых сплавов, спеченных с добавлением различного количества наноразмерных частиц WC , представлены на рисунке 5 (а, б).

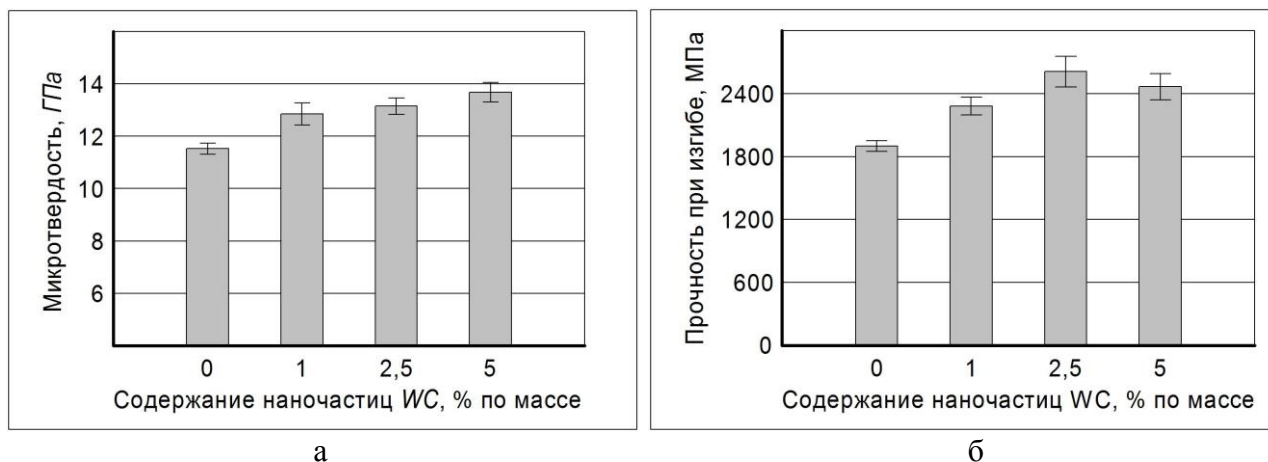


Рисунок 5 - Диаграммы физико-механических свойств твердых сплавов BK15, модифицированных различным количеством наноразмерных частиц WC

Наилучшие показатели микротвердости HV (86,06) были достигнуты при введении 5 % наноразмерных частиц WC . Введение наноразмерных частиц WC

в количестве 2,5 % от массы порошковой смеси позволяет получить наилучшие показатели прочности при изгибе (2610 МПа).

Испытания вольфрамкобальтовых твердых сплавов, спеченных с добавлением различного количества наночастиц WC, на изнашивание о закрепленные частицы абразива показали повышенную стойкость (рисунок 6 а). При среднем значении величины потерь массы эталонного образца (без наночастиц WC), равном 22,1 мг на 70 метров пути трения, относительная износостойкость сплава, спеченного с добавлением 5 % наночастиц WC, составила $\epsilon = 1,3$. Повышение показателей износостойкости твердых сплавов можно объяснить высокими значениями твердости и более мелкозернистой структурой. Испытания на износостойкость о нежестко закрепленные частицы абразива показали одинаковые результаты (в пределах доверительных интервалов) для модифицированных вольфрамкобальтовых твердых сплавов и сплавов, не содержащих наноразмерные частицы карбида вольфрама.

По результатам исследования жаростойкости твердых сплавов на примере сплава, содержащего 8 % кобальта, установлено, что в температурном диапазоне 60...1100 °C процесс окисления протекает в три этапа (рисунок 6 б). На первом этапе в диапазоне 60...680 °C происходит медленное окисление твердых сплавов с незначительной прибавкой в массе 1,5 %.

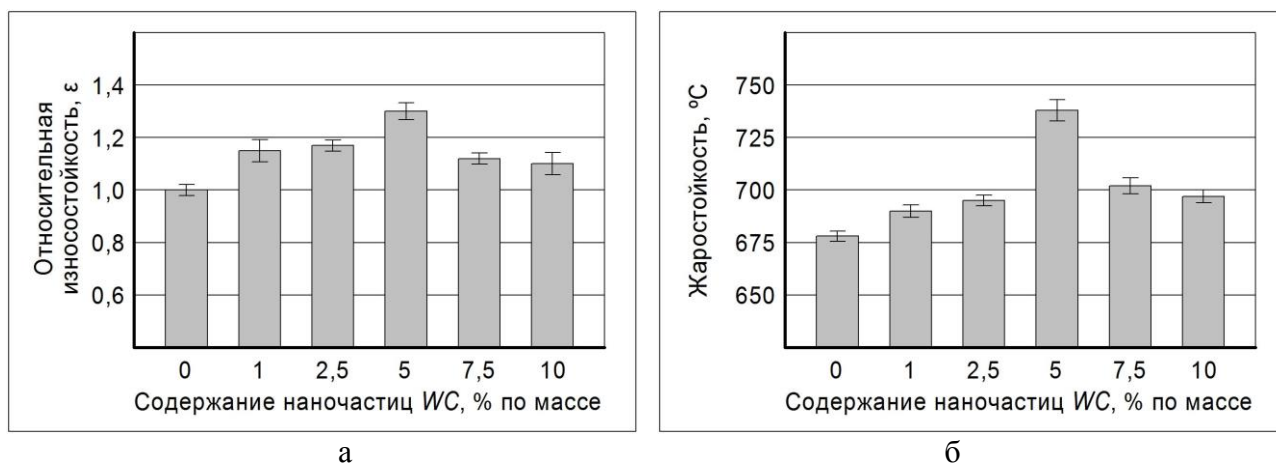


Рисунок 6 - Диаграммы эксплуатационных свойств твердых сплавов, спеченных с различным количеством наноразмерных частиц WC

Наиболее активно процесс окисления для сплавов, спеченных с добавками различного количества наноразмерных частиц WC, проходит в температурном интервале 680...1060 °C. В данном температурном диапазоне могут развиваться процессы выгорания углерода, окисления монокарбида вольфрама и материала связки. Максимальный остаточный прирост массы твердых сплавов после нагрева в окислительной среде составил 19,5..21,5 %. Кривые зависимости приращения массы от температуры имеют схожий характер при нагреве твердых сплавов в окислительной среде (рисунок 6 б). Наилучшей жаростойкостью характеризуется твердый сплав, спеченный с добавлением 5 % наноразмерных частиц WC. Его интенсивное окисление начинается при температурах на 50...100 °C выше, чем окисление сплава, спеченного из твердосплавной порошковой смеси без наноразмерных частиц WC.

В пятом разделе «Разработка технологических рекомендаций, направленных на формирование вольфрамокобальтовых твердых сплавов с наноразмерными частицами монокарбида вольфрама» приведены технологические рекомендации по использованию наноразмерных частиц WC при производстве вольфрамокобальтовых твердых сплавов.

В процессе выполнения диссертации при участии автора была разработана установка для проведения испытаний в условиях трения о нежестко закрепленные частицы абразива, которая интенсивно используется при выполнении исследований и в учебном процессе. Полученные при выполнении работы результаты используются в учебном процессе в курсе «Технология производства композиционных и порошковых материалов» при реализации учебного процесса по направлению «Материаловедение и технология новых материалов».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Введение наноразмерных частиц WC в твердосплавные порошковые смеси позволяет повысить показатели прочностных и эксплуатационных характеристик вольфрамокобальтовых твердых сплавов при условии использования наночастиц WC с химическим составом, соответствующим стехиометрическому. Добавление наноразмерных частиц карбида вольфрама в твердосплавную порошковую смесь ВК15 снижает температуру жидкофазного спекания и обеспечивает формирование мелкозернистой структуры. Добавление в порошковую смесь ВК15 наноразмерных частиц карбида вольфрама в количестве 1...5 % от массы сплава позволяет повысить микротвердость на 11...18 %, предел прочности на сжатие $\sigma_{сж}$ на 7...18 %, предел прочности на изгиб $\sigma_{изг}$ на 20...37 %. Повышение прочностных характеристик позволяет повысить износостойкость до 30 %, и жаростойкость на 60 °С в зависимости от количества вводимых частиц и марки твердосплавной смеси.

2. Показано, что условия формирования наноразмерных частиц карбида вольфрама, вводимых в состав твердосплавных порошковых смесей, определяют их химический состав, который, в свою очередь, влияет на свойства спекаемого твердого сплава. Наноразмерные частицы WC , обедненные углеродом в сравнении со стехиометрическим составом, приводят к образованию η -фазы, резко (до двух раз) снижающей предел прочности при изгибе. Использование наноразмерных частиц карбида вольфрама стехиометрического состава при введении в твердосплавные смеси позволяет избежать образования η -фазы в спеченном сплаве.

3. Доказано, что в процессе жидкофазного спекания твердосплавных порошковых смесей, содержащих наноразмерные частицы WC , происходит их полное растворение при температурах 800...1100 °С, что свидетельствует о невозможности сохранения наноразмерных частиц упрочняющей фазы в спеченном композиционном материале.

4. Показано, что характер взаимодействия частиц твердосплавных порошковых смесей определяется их размерами и химическим составом. Наличие пассивированного слоя на наноразмерных частицах меди или серебра при взаимодействии с крупными частицами карбида вольфрама или вольфрама, приводит к эпитаксиальному росту наноразмерных трубок и пластин оксида воль-

фрама. Высокая однородность по размерам и наибольший процентный выход наноразмерных трубок и пластин оксида вольфрама обеспечивается нагревом исходной порошковой смеси, содержащей по массе 95 % WC + 5 % Cu , до температуры, не превышающей 1100 °С. Использование полученных трубок и пластин исходного материала для синтеза в газовой среде карбида вольфрама, позволяет получать наноразмерные малодефектные частицы карбида вольфрама (размером 10...50 нм).

5. Плазмохимический метод формирования наноразмерных частиц WC является эффективным как по количеству получаемого продукта (до 13 % от общей массы исходных продуктов), так и по их размерным характеристикам (5...15 нм). Результаты рентгеноструктурного и электронографического анализа свидетельствуют о том, что наноразмерные частицы WC , синтезированные плазмохимическим методом, не имеют строгой стехиометрии.

6. На основании проведенных исследований получен патент Российской Федерации на способ формирования нанотрубок оксида вольфрама, основанный на нагреве в вакууме порошковой смеси крупнозернистого порошка карбида вольфрама и нанопорошка меди.

7. Результаты научных исследований, полученные в диссертационной работе, переданы на кафедру «Материаловедения в машиностроении» Новосибирского государственного технического университета и в настоящее время используются в курсе «Технология производства композиционных и порошковых материалов» при реализации учебного процесса по направлению «Материаловедение и технология новых материалов».

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:

Наиболее эффективным способом повышения долговечности и надежности изделий из вольфрамокобальтовых твердых сплавов, изготавливаемых жидкофазным спеканием и работающих при высоких температурах в условиях интенсивного износа, является уменьшение зернистости частиц карбида вольфрама, образующих каркасную структуру. Уменьшение размера карбидной составляющей твердого сплава может быть достигнуто при введении наноразмерных частиц монокарбида вольфрама.

Основываясь на результатах выполненных исследований, можно выделить несколько актуальных направлений в повышении физико-механических и эксплуатационных свойств вольфрамокобальтовых твердых сплавов при модифицировании их наноразмерными частицами монокарбида вольфрама:

- модифицирование твердых сплавов с различным содержанием связующего металла и различным размером зерна WC наноразмерными частицами монокарбида вольфрама стехиометрического состава;

- формирование порошковых компактов из смесей с наноразмерными карбидами WC , равномерно распределенными между крупными частицами монокарбида вольфрама и кобальта;

- формирование металлокерамических композиционных материалов с градиентной структурой, состоящих из вольфрамокобальтового твердого сплава с каркасом из крупных частиц монокарбида вольфрама и поверхностных слоев с субмикронными зернами WC .

Список работ опубликованных автором по теме диссертации:

1. Поведение наноразмерных частиц карбида вольфрама при высокотемпературном нагреве [Текст] / В. Г. Буров, Д. С. Терентьев, А. А. Дробяз, И. А. Батаев // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2012. – № 1. – С. 107–109.
2. Анализ тепловых эффектов, протекающих в вольфрамокобальтовых порошковых смесях при нагреве до температур жидкофазного спекания [Текст] / Д. С. Терентьев, В. Г. Буров, А. А. Разумаков, Е. Д. Головин // *Ползуновский вестник*. – 2012. – № 3. – С. 89–92.
3. Технология получения нанопорошка карбида вольфрама [Текст] / Д. С. Терентьев, В. А. Батаев, Д. С. Никулина, А. А. Разумаков // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2011. – № 2. – С. 60–63.
4. Терентьев, Д. С. Технологические условия формирования нанотрубок оксида вольфрама [Текст] / Д. С. Терентьев // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2011. – № 3. – С. 88–90.
5. Синтез наноразмерного порошка карбида вольфрама [Текст] / Д. С. Терентьев, В. Г. Буров, А. А. Дробяз, И. С. Чуканов // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2010. – № 1. – С. 3–5.
6. Пат. 2451577 Российская Федерация, МПК В 22 F 9/16, В 82 В 3/00, С 01 G 41/02. Способ получения нанотрубок оксида вольфрама [Текст] / А. А. Батаев, В. А. Батаев, В. Г. Буров, Н. Ф. Уваров, А. А. Дробяз, Д. С. Терентьев, А. Ю. Огнев, Е. А. Дробяз, А. М. Теплых, И. А. Батаев, Е. Д. Головин, А. А. Никулина ; патентообладатель Новосибирский государственный технический университет. – № 2010132611/02 ; заявл. 03.08.2010 ; опубл. 27.05.2012, Бюл. № 15. – 4 с.
7. Терентьев, Д. С. Синтез наночастиц карбида вольфрама газовой карбидизацией нанотрубок оксида вольфрама [Текст] / Д. С. Терентьев // *Студент и научно-технический прогресс : материалы 51 междунар. науч. студенческой конф., Новосибирск, 12-18 апр. 2013 г.* – Новосибирск : Изд-во НГУ, 2013. – С. 70.
8. Терентьев, Д. С. Вольфрамокобальтовые твердые сплавы, модифицированные наноразмерными частицами карбида вольфрама [Текст] / Д. С. Терентьев, А. Ю. Огнев, И. А. Поляков // *Сборник научных докладов 13 междунар. науч.-техн. Урал. шк.–семинара металлословедов-молодых ученых, Екатеринбург, 12–16 нояб. 2012 г.* – Екатеринбург : Изд-во УрФУ, 2012. – С. 258–260.
9. Исследование жаростойкости вольфрамокобальтовых твердых сплавов, содержащих наноразмерные частицы карбида вольфрама WC [Текст] / Д. С. Терентьев, А. Г. Баннов, И. Ю. Резанов, А. А. Разумаков // *Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе : материалы 10-й Всерос. науч.-практ. конф., Новосибирск, 28 марта 2012 г.* – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2012. – С. 179–182.
10. Терентьев, Д. С. Распределение наноразмерной карбидной фазы в твердосплавных порошковых смесях при перемешивании в планетарной шаровой мельнице [Текст] / Д. С. Терентьев, А. А. Никулина, И. Ю. Резанов // *Ма-*

шиностроение – традиции и инновации : сб. тр. Всерос. молодеж. конф., Юрга, 30 авг.–1 сент. 2011 г. – Юрга : Изд-во ЮТИ ТПУ, 2011. – С. 299–303.

11. Терентьев, Д. С. Синтез нанотрубок оксида вольфрама [Текст] / Д. С. Терентьев, И. Ю. Резанов, А. А. Разумаков // Сборник научных докладов 12 междунар. науч.-техн. Урал. шк.–семинара металловедов-молодых ученых, Екатеринбург, 14–18 нояб. 2011 г. – Екатеринбург : Изд-во УрФУ, 2011. – С. 227–229.

12. Формирование металлокерамических композиционных материалов с наноразмерными частицами монокарбида вольфрама [Текст] / Д. С. Терентьев, А. А. Дробяз, И. А. Невзоров, И. Ю. Резанов // Наука. Промышленность. Оборона : тр. Всерос. науч.-техн. конф., Новосибирск, 20–22 апр. 2011 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2011. – С. 609–613.

13. Терентьев, Д. С. Технология получения нанопорошка карбида вольфрама [Текст] / Д. С. Терентьев, И. Ю. Резанов, А. А. Разумаков // Наука. Технологии. Инновации : материалы Всерос. науч. конф. молодых ученых, Новосибирск, 1–4 дек. 2011 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ. – С. 178–180.

14. Терентьев, Д. С. Получение наноразмерных частиц карбида вольфрама (WC) плазмохимическим методом [Текст] / Д. С. Терентьев // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов : материалы 20 Урал. шк. металловедов-термистов, посвящен. 100-летию со дня рождения Н. Н. Липчина, Пермь, Екатеринбург, 1–5 февр. 2010 г. – Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2010. – С. 171.

15. Наноразмерные порошки карбида вольфрама для производства металлокерамических твердых сплавов [Текст] / В. Г. Буров, Д. С. Терентьев, И. С. Чуканов, А. А. Разумаков, И. Ю. Резанов, И. А. Невзоров // Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе : материалы 8-й Всерос. науч.-практ. конф., Новосибирск, 24 марта 2010 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ. – С. 200–202.

16. Терентьев, Д. С. Метод подготовки наноразмерных частиц карбида вольфрама (WC) сепарированием [Текст] / Д. С. Терентьев // Современные техника и технологии : сб. тр. 16 междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 12–16 апр. 2010 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2010. – С. 387–388.

17. Терентьев, Д. С. Термогравиметрические исследования сажевого конденсата – продукта плазмохимического синтеза наноразмерных частиц карбида вольфрама [Текст] / Д. С. Терентьев, И. С. Чуканов, Д. В. Павлюкова // Образование, наука, инновации – вклад молодых исследователей : материалы 5 (XXXVII) междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Кемерово, 19–24 апр. 2010 г. – Кемерово : Изд-во КемГУ, 2010. – С. 624–625.

18. Терентьев, Д. С. Получение наноразмерных частиц карбида вольфрама (WC) плазмохимическим методом [Текст] / Д. С. Терентьев // Наука. Технологии. Инновации : материалы Всерос. науч. конф. молодых ученых, Новосибирск, 4–5 дек. 2009 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2009. – С. 243–244.

19. The formation of nanosized tubes and lamellar structures of tungsten oxide [Electronic resource] / D. Terentyev, A. Bataev, I. Bataev, V. Burov, A. Nikulina, A. Bannov // *Advanced Science Letter*. – 2013. – Vol. 19, № 12. – P. 3695-3696. – Mode of access: <http://www.aspbs.com/science>. – Title from screen [Формирование наноразмерных трубок и пластин оксида вольфрама].

Отпечатано в типографии Новосибирского
государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 20,
Тел./факс: (383)346-08-57
формат 60x84 1/16, объем 1,25 п.л., тираж 100 экз.
заказ № 1391 подписано в печать 30.10.2013 г.