DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-8-38-42

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

© Ксения Евгеньевна Сметанина¹, Павел Валерьевич Андреев^{1,2*}, Евгений Андреевич Ланцев¹, Михаил Михайлович Востоков¹, Наталья Викторовна Малехонова¹

- ¹ Национальный исследовательский нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.
- ² Институт химии высокочистых веществ имени Γ. Г. Девятых РАН, Россия, 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49; *e-mail: andreev@phys.unn.ru

Статья поступила 23 мая 2020 г. Поступила после доработки 22 июня 2020 г. Принята к публикации 26 июня 2020 г.

В настоящее время улучшение физико-механических свойств твердых сплавов на основе WC – Со, широко применяемых при производстве конструкционных и инструментальных изделий, связывают с использованием технологий, которые позволяют формировать в сплавах однородную высокоплотную структуру. Незначительные отклонения содержания углерода от равновесного состояния приводят к образованию хрупких η-фаз (в частности, Co_3W_3C) и, соответственно, ухудшению механических свойств изделия. В работе представлены результаты исследования однородности фазового состава образцов твердых сплавов WC + 10 % Со, полученных с помощью плазмохимического синтеза и электроимпульсного плазменного спекания. Используя метод послойного рентгеновского фазового анализа, установили, что фазовый состав образцов неоднороден. Хрупкая η-фаза (Co_3W_3C) появляется на глубине ≥ 100 мкм, а после 200 мкм ее концентрация достигает постоянной величины — 18 ± 1 % масс. Это косвенно подтверждает гипотезу о диффузии углерода с графитовых пунконов, контактирующих с поверхностью спекаемых образцов, и дает возможность расширить спектр параметров, влияющих на процесс электроимпульсного плазменного спекания.

Ключевые слова: карбид вольфрама; нанопорошки; твердые сплавы; электроимпульсное плазменное спекание; рентгеновский фазовый анализ.

X-RAY DIFFRACTION LAYER-BY-LAYER ANALYSIS OF TUNGSTEN CARBIDE-BASED HARD ALLOYS

Ksenia E. Smetanina¹, Pavel V. Andreev^{1,2*}, Evgeny A. Lantsev¹, Mikhail M. Vostokov¹, Natalia V. Malekhonova¹

¹ Lobachevsky State University, 23, prosp. Gagarina, Nizhny Novgorod, 603950, Russia.

Institute of Chemistry of High-Purity Substances, RAS, 49, ul. Tropinina, Nizhny Novgorod, 603137, Russia; *e-mail: andreev@phys.unn.ru

Received May 23, 2020. Revised June 22, 2020. Accepted June 26, 2020.

Improvement of the physical and mechanical properties of hard alloys based on WC – Co widely used in manufacturing of structural and tool products nowadays results from the use of novel technologies providing formation of a homogeneous high-density structures. Slight deviations of the carbon content from the equilibrium state lead to the formation of brittle η-phases (in particular, Co3W3C) and, accordingly, to deterioration of the mechanical properties of the product. We present the results of studying the homogeneity of the phase composition of the samples of hard alloys WC + 10% Co, obtained using advanced technologies of plasma-chemical synthesis and spark plasma sintering (SPS). The layer-by-layer X-ray phase analysis revealed the heterogeneity of the phase composition in depth: the brittle η-phase (Co₃W₃C) appears at a depth of \geq 100 µm and reaches a constant value of 18 ± 1 wt.% at >200 µm, which indirectly confirms the hypothesis of carbon diffusion from graphite punches contacting with the surface of sintered samples and makes it possible to expand the range of parameters affecting the process of spark plasma sintering.

Keywords: tungsten carbide; nanopowders; hard alloys; spark plasma sintering; X-ray powder diffraction analysis.

Введение

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама обладают высокой твердостью, повышенной температурой плавления, химической устойчивостью к воздействиям кислот и щелочей, высоким сопротивлением износу. Их получают путем свободного спекания или горячего прессования порошков и широко применяют в машино- и станкостроении [1 – 5].

Однако керамики из чистого WC имеют низкую прочность на изгиб [6, 7]. Для повышения их физико-механических свойств исходные порошки карбида вольфрама спекают с различными добавками легкоплавких металлов. Так, добавление кобальта позволяет значительно повысить трещиностойкость и прочность материала [1]. Вместе с тем возможности для дальнейшего повышения физико-механических свойств твердых сплавов за счет применения традиционных технологий спекания сейчас практически исчерпаны. В настоящее время улучшение их физико-механических характеристик связывают с использованием новых технологий, позволяющих формировать в материале однородную высокоплотную нано- и ультрамелкозернистую структуpy [8].

Один из перспективных способов получения нанопорошковых композиций WC – Со с однородным гранулометрическим и фазовым составом — метод плазмохимического синтеза нанопорошков монокарбида вольфрама α-WC [9]. При этом ультратонкие слои кобальта на поверхность порошков наносят методом осаждения [10]. Для производства нано- и ультрамелкозернистых твердых сплавов используют также метод электроимпульсного («искрового») плазменного спекания (ЭИПС). При ЭИПС порошок, засыпанный в пресс-форму, нагревают до температуры спекания в вакууме с одновременным приложением давления [11 – 13].

Отметим, что компактирование методом ЭИПС, как и в случае горячего прессования, осуществляют в графитовых пресс-формах. При этом спекаемый в пресс-форме — полом цилиндре с внутренним диаметром от 10 до 200 мм нанопорошок фиксируется с помощью графитовых пуансонов (нижнего и верхнего). Для повышения однородности нагрева спекаемого образца часто дополнительно используют графитовую бумагу и графитовые спейсеры, обеспечивающие увеличение площади контакта образца с прессформой и пуансонами.

Монокарбид вольфрама α-WC имеет очень узкий интервал стабильности на диаграмме W – C [6], и незначительные отклонения содержания углерода от равновесного состояния приводят к образованию нежелательных фаз. Так, адсорбированный кислород при повышенной его концентрации на поверхности частиц монокарбида при нагревании вступает в химическую реакцию с углеродом с образованием газов СО и СО₂. Это ведет к уменьшению концентрации последнего в поверхностном слое частиц. Как следствие, в спекаемом образце нарушается стехиометрия, что вызывает формирование W_2 С- (в керамиках на основе WC) и η-фаз (в твердых сплавах WC – Co). (Известны следующие модификации η-фазы: Co₃W₃C, Co₂W₄C, Co₃W₉C₄, Co₆W₆C [6].)

Частично проблему можно решить путем добавления углерода (в форме коллоидного графита) в исходный порошок, перемешивания полученной порошковой композиции в планетарной мельнице и спекания полученной композиции WC – Co – C [14]. Однако концентрация вводимого углерода, которая должна быть связана с концентрацией кислорода в спекаемых нанопорошках, в процессе хранения непрерывно повышается. Избыток же добавляемого углерода может привести к образованию отдельных частиц графита в спеченных твердых сплавах и, соответственно, к снижению их физико-механических свойств.

Необходимо также учитывать возможность интенсивной диффузии углерода в твердые сплавы с графитовых пуансонов, что ведет к неоднородности концентрации углерода в различных сечениях заготовки (повышенной его концентрации — на торцевых и боковых поверхностях и пониженной — в центральном сечении).

Цель работы — исследование однородности образцов (распределения η-фазы (Co₃W₃C) по глубине) мелкозернистых твердых сплавов WC + 10 % Со методом послойного рентгеновского фазового анализа (РФА).

Материалы, методы, оборудование

Исходный материал керамических образцов — порошок монокарбида вольфрама α-WC получали методом плазмохимического синтеза (содержание углерода и кислорода — 5,73 ± 0,01 и 0,756 ± 0,005 % масс.) [10]. Кобальт (10 % масс.) наносили на поверхность частиц α-WC методом осаждения. Удельная поверхность нанопорошков WC – Со составляла 5,12 ± 0,02 м²/г, что соответствовало среднему размеру частиц 70 нм.

Спекание нанопорошков осуществляли на установке Dr. Sinter model SPS-625 (Япония) в вакууме в графитовой пресс-форме (внутренний диаметр пресс-формы — 12 мм, скорость нагрева — 50 °С/мин, величина приложенного одноосного напряжения — 70 МПа, температура спекания — 1050 °С) (рис. 1). Во время спекания для удаления с поверхности частиц порошка адсорбированного кислорода для двух (из трех иссле-



Рис. 1. Схема процесса спекания на установке Dr. Sinter model SPS-625

Fig. 1. Sintering process diagram (Dr. Sinter model SPS-625) $\,$

дованных) образцов проводили дегазационную выдержку при 850 °C в течение 10 мин (один образец спекался без выдержки).

Для послойного РФА верхнюю (с точки зрения позиционирования образца в установке) поверхность спеченных образцов последовательно механически шлифовали алмазными дисками, затем полировали с помощью алмазной пасты до уровня шероховатости ~1 мкм. Операции осуществляли на станках Struers Secotom-10 и Buehler Automet 250 соответственно.

Начальная высота спеченных образцов составляла 3 мм. В среднем за одну операцию механической обработки с поверхности удаляли слой толщиной 30 – 60 мкм (высоту контролировали микрометром). Всего провели шесть этапов обработки. Поскольку расчетная «глубина дифракции» СиКα-излучения для исследуемых образцов системы WC – Со не превышала 7 мкм, удаляемой при обработке толщины было достаточно, чтобы исследовать слой, который не влиял на результат на предыдущем этапе.

Рентгенодифракционные испытания проводили на порошковом дифрактометре XRD-7000 (Япония) (Си $K\alpha$, $\lambda = 1,54$ Å, «режим широкой щели», диапазон углов — 30 – 80°, шаг сканирования — 0,04°, время экспозиции — 3 с) [15].

Для качественного фазового анализа использовали программу Diffrac.EVA и банк PDF-2, для количественного — метод корундовых чисел и интегральные интенсивности аналитических пиков обнаруженных в исследуемых образцах фаз: пик (101) — для α-WC, (111) — для β-Со и (511) для η-фазы (Co₃W₃C) [15].

Обсуждение результатов

Плотность спеченных образцов, определенная методом гидростатического взвешивания,



Рис. 2. Микроструктура поверхностного слоя твердого сплава WC + 10 % Со, полученного методом ЭИПС из плазмохимического нанопорошка

Fig. 2. The microstructure of the surface layer of WC + 10% Co hard alloy obtained by SPS method from plasmachemical nanopowder

в среднем составляла $14,426 \pm 0,021$ г/см³, что соответствовало $98,54 \pm 0,15$ % от теоретической плотности.

На рис. 2 приведена микроструктура поверхностного слоя образца твердого сплава WC + 10 % Со, полученного методом ЭИПС из плазмохимического нанопорошка. Видно, что микроструктура достаточно однородна, средний размер зерен составляет ~100 нм, микротвердость и трещиностойкость (по Палмквисту) — ~21,9 ± 0,8 ГПа и ~6,6 ± 0,9 МПа · м^{1/2} соответственно.

На рис. 3 приведены результаты рентгенодифракционных испытаний. Нумерация соответствует этапам механической обработки (послойного анализа). Так, кривые 0 и 6 — дифрактограммы поверхностного, не подвергнутого обработке, и наиболее глубинного (~250 мкм от поверхности) слоев.

Видно, что с увеличением толщины механически удаляемого слоя интенсивность пика (111) β -Со возрастает. Кроме того, на начальных этапах обработки поверхности (толщина удаленного слоя до ~100 мкм) наличие η-фазы практически не фиксируется (интенсивность соответствующих возвышений на дифрактограммах не отвечает критерию Зо, т.е. не превышает трехкратную величину шума). Начиная с четвертого этапа (глубина ~140 мкм), интенсивность аналитического пика (511) η-фазы резко увеличивается.

Зависимости отношения интенсивностей аналитических пиков (511) и (101) и концентрации η-фазы от толщины удаленного слоя приведены на рис. 4.

Видно, что на глубине от поверхности ~100 – 150 мкм массовая доля η-фазы резко повышается



Рис. 3. Дифрактограммы образцов, спеченных с дегазационной выдержкой (б, в) и без нее (а)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the samples sintered without (a) and with (b, c) degassing exposure

(от 0 до $\sim 12 - 15$ % масс.), достигая на ~ 200 мкм постоянной величины (18 ± 1 % масс.). Это косвенно подтверждает предположение, что в процессе спекания происходит диффузия углерода с графитовых пуансонов, контактирующих с по-



Рис. 4. Зависимости отношения $I_{\eta}(511)/I_{a-WC}(111)$ (*a*) и концентрации v(η) (*б*) от глубины *d*

Fig. 4. The dependences of $I_{\rm q}(511)/\!I_{\rm a-WC}(111)$ ratio (a) and concentration v(q) (b) on depth d

верхностью спекаемых образцов твердых сплавов. Поступающий таким образом углерод предотвращает появление в поверхностных слоях η-фазы. Вместе с тем нижележащие, не обогащенные диффундирующим с графитовых пуансонов углеродом слои характеризуются ее наличием.

Полученные данные позволяют оценить величину разброса распределения фазового состава по глубине. Кроме того, отметим, что дегазационная выдержка в процессе спекания не оказывает значительного влияния на содержание η -фазы (Co₃W₃C) и глубину ее обнаружения в исследуемом твердом сплаве WC + 10 % Co.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования с использованием РФА показали, что спеченные образцы твердого сплава WC + 10 % Со характеризуются фазовой неоднородностью. В центральных областях образцов, в отличие от поверхностных, расположенных ближе к графитовой пресс-форме и графитовым пуансонам, наблюдали повышенную концентрацию частиц нежелательной *η-фазы* (Со₃W₃C), ухудшающей физико-механические свойства материала. Дальнейшим развитием предложенной методики могло бы быть применение иных (отличных от геометрии по Брэггу – Брентано) оптических схем и использование интенсивного коллимированного первичного рентгеновского пучка. Такой подход, вероятно, можно реализовать с помощью острофокусных рентгеновских трубок, входящих в состав автоматических монокристальных

дифрактометров. Использование синхротронного излучения, безусловно, повысит ожидаемый эффект.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-73-10177).

Благодарности

Авторы благодарят Ю. В. Благовещенского и Н. В. Исаеву (ИМЕТ имени А. А. Байкова РАН) за предоставленные образцы нанопорошков и консультации.

ЛИТЕРАТУРА

- Панов В. С., Чувилин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. — М.: МИСИС, 2001. — 428 с.
- Панов В. С. Возникновение и пути развития производства изделий из отечественных твердых сплавов (обзор) / Материаловедение. 2018. № 1. С. 9 – 14. DOI: 10.1134/ S2075113318040263.
- Tokita M. Development of advanced Spark Plasma. Sintering (SPS) systems and its applications / Ceramic Transaction. 2006. Vol. 194. P. 51 – 60. DOI: 10.1002/9780470082751.ch4.
- Cavaliere P. Spark Plasma Sintering of Materials. Springer International Publishing, 2019. — 781 p. DOI: 10.1007/ 978-3-030-05327-7.
- Munir Z., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation materials: a review of the spark plasma sintering method / J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41(3). P. 763 – 777. DOI: 10.1007/ s10853-006-6555-2.
- Курлов А. С., Гусев А. И. Физика и химия карбидов вольфрама. — М.: Физматлит, 2014. — 272 с.
- Kwon Y., Kim H., Choi D., Kim J. Mechanical properties of binderless WC produced by SPS process / Novel materials processing by advanced electromagnetic energy sources. 2005. P. 275 – 279. DOI: 10.1016/B978-008044504-5/50056-8.
- Chuvildeev V. N., Nokhrin A. V., Baranov G. V., et al. Study of the structure and mechanical properties of nano- and ultradispersed mechanically activated heavy tungsten alloys / Nanotechnologies in Russia. 2013. Vol. 8(1 2). P. 108 122. DOI: 10.1134/S1995078013010047.
- Благовещенский Ю. В., Исаева Н. В., Благовещенская Н. В. и др. Методы компактирования наноструктурных вольфрам-кобальтовых сплавов из нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза / Перспективные материалы. 2015. № 1. С. 5 21.
- Исаева Н. В., Благовещенский Ю. В., Благовещенская Н. В. и др. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы / Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 3. С. 7 14. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-3-7-14.
- Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. Handbook of Advanced Ceramics. — Academic Press, 2013. DOI: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5.
- Olevsky E. A., Dudina D. V. Field-Assisted Sintering: Science and Applications. — Springer International Publishing, 2018. — 417 p. DOI: 10.1007/978-3-319-76032-2.
- Chuvildeev V. N., Blagoveshchenskiy Yu. V., Nokhrin A. V., et al. Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis / Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 708. P. 547 – 561. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.035.

- Smetanina K. E., Andreev P. V., Malekhonova N. V., Lantsev E. A. Optimization of the phase composition of hard alloys obtained by spark plasma sintering of powders WC + 10 % Co / Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1347. P. 012064. DOI: 10.1088/1742-6596/1347/1/012064.
- Андреев П. В., Сметанина К. Е., Ланцев Е. А. Рентгеновское исследование фазового состава мелкозернистых керамических материалов на основе карбида вольфрама / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85 № 8. С. 37 – 42. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-37-42.

REFERENCES

- Panov V. S., Chuvilin A. M. Technology and properties of sintered carbide alloys and products from them. — Moscow: MISIS, 2001. — 428 p. [in Russian].
- Panov V. S. Occurrence and Ways of Development of Manufacture of Domestic Hard Alloy Products / Materialovedenie. 2018. N 1. P. 9 – 14. DOI: 10.1134/S2075113318040263.
- Tokita M. Development of advanced Spark Plasma. Sintering (SPS) systems and its applications / Ceramic Transaction. 2006. Vol. 194. P. 51 – 60. DOI: 10.1002/9780470082751.ch4.
- Cavaliere P. Spark Plasma Sintering of Materials. Springer International Publishing, 2019. — 781 p. DOI: 10.1007/978-3-030-05327-7.
- Munir Z., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation materials: a review of the spark plasma sintering method / J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41(3). P. 763 – 777. DOI: 10.1007/s10853-006-6555-2.
- Kurlov A. S., Gusev A. I. Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals. — Springer International Publishing, 2013. — 242 p. DOI: 10.1007/978-3-319-00524-9.
- Kwon Y., Kim H., Choi D., Kim J. Mechanical properties of binderless WC produced by SPS process / Novel materials processing by advanced electromagnetic energy sources. 2005. P. 275 – 279. DOI: 10.1016/B978-008044504-5/50056-8.
- Chuvildeev V. N., Nokhrin A. V., Baranov G. V., et al. Study of the structure and mechanical properties of nano- and ultradispersed mechanically activated heavy tungsten alloys / Nanotechnologies in Russia. 2013. Vol. 8(1 – 2). P. 108 – 122. DOI: 10.1134/S1995078013010047.
- 9. Blagoveshcenskiy Yu. V., Isaeva N. V., Blagoveshchenskaya N. V., et al. Methods of compacting of nanostructured tungsten-cobalt alloys from nanopowders obtained by plasma chemical synthesis method / Perspekt. Mater. 2015. N 1. P. 5 – 21 [in Russian].
- Isaeva N. V., Blagoveshcenskiy Yu. V., Blagoveshchenskaya N. V., et al. Production of nanopowders of carbides and carbide mixtures using low-temperature plasma / Izv. Vuzov. Poroshk. Metallurg. Funkts. Pokr. 2013. Vol. 3. P. 7 – 14. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-3-7-14 [in Russian].
- Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. Handbook of Advanced Ceramics. — Academic Press, 2013. DOI: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5.
- Olevsky E. A., Dudina D. V. Field-Assisted Sintering: Science and Applications. — Springer International Publishing, 2018. — 417 p. DOI: 10.1007/978-3-319-76032-2.
- Chuvildeev V. N., Blagoveshchenskiy Yu. V., Nokhrin A. V., et al. Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis / Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 708. P. 547 – 561. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.035.
- Smetanina K. E., Andreev P. V., Malekhonova N. V., Lantsev E. A. Optimization of the phase composition of hard alloys obtained by spark plasma sintering of powders WC + 10 % Co / Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1347. P. 012064. DOI: 10.1088/1742-6596/1347/1/012064.
- Andreev P. V., Smetanina K. E., Lantsev E. A. Study of the phase composition of fine-grained tungsten carbide based ceramic materials by x-ray phase analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 8. P. 37 – 42. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-37-42 [in Russian].