

На правах рукописи

Ланцев Евгений Андреевич

**ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ
МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ КЕРАМИК И ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ
КАРБИДА ВОЛЬФРАМА**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Научный руководитель: **Нохрин Алексей Владимирович**
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского физико-технического института ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Рыбаков Кирилл Игоревич,**
доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук», заведующий сектором теории СВЧ разряда

Самохин Андрей Владимирович
кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук», ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией плазменных процессов в металлургии и обработке металлов

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»

Защита состоится «14» февраля 2024 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3, ауд. 227 (Конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке и на сайте Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (<https://diss.unn.ru/1409>).

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.340.01

кандидат физико-математических наук



Марычев Михаил Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Разработка новых конструкционных керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама с повышенными механическими свойствами является одной из актуальных задач, решение которой имеет большое научное и практическое значение. Промышленные твердые сплавы на основе карбида вольфрама активно применяются при изготовлении металлорежущего инструмента, пар трения, износостойких деталей машин и приборов, штамповой оснастки и т.д.

Чистый карбид вольфрама обладает низкой трещиностойкостью и прочностью на изгиб, поэтому к порошкам WC добавляют пластичные легкоплавкие металлы (кобальт, никель, железо и т.д.) и применяют технологию жидкофазного спекания [1, 2]. Это позволяет снизить температуру спекания, повысить прочность на изгиб и трещиностойкость керамик, но сопровождается ростом зерен, снижением твердости и коррозионной стойкости материала, а также ограничивает допустимую температуру его эксплуатации. Вследствие этого, большой интерес у исследователей вызывает задача разработки научных основ новых технологий получения порошков карбида вольфрама и новых способов их компактирования. В России в данном направлении наиболее активно работают ИМЕТ РАН, НИТУ «МИСИС», ИХТТ УрО РАН, УрФУ, БелГУ, ИПФ РАН и др.

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме высокоскоростного спекания нано- и субмикронных порошков карбида вольфрама, позволяющего обеспечить высокую твердость керамик и эффективно ограничить рост зерен при нагреве. Перспективным методом консолидации нанопорошков карбида вольфрама является технология электроимпульсного («искрового») плазменного спекания (ЭИПС), представляющая собой метод высокоскоростного горячего прессования [3]. Благодаря высокой скорости нагрева, которая реализована за счет пропуска миллисекундных импульсов тока, возможности изменять в процессе нагрева практически все ключевые технологические параметры, а также контролировать усадку и скорость усадки порошков, технология ЭИПС позволяет изготавливать керамики из карбида вольфрама с ультрамелкозернистой (УМЗ) микроструктурой, высокой, близкой к теоретической, плотностью и повышенными механическими свойствами.

Несмотря на весьма большие перспективы новых технологий получения керамик на основе карбида вольфрама, приемлемый для практического применения уровень трещиностойкости в них еще не достигнут. Трещиностойкость чистого карбида вольфрама (не более $4-5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [4]) оказывается меньше трещиностойкости промышленных твердых сплавов ($10-14 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) [5]. Аналогичная проблема касается УМЗ твердых сплавов на основе карбида вольфрама, прочность на изгиб и трещиностойкость которых часто оказывается недостаточной для их практического применения. Основной причиной этого является отсутствие информации о механизмах твердофазного спекания УМЗ керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама, что не позволяет эффективно управлять свойствами получаемых материалов.

Целью работы является изучение механизмов высокоскоростного твердофазного спекания мелкозернистых керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

Научные задачи работы состояли в следующем:

1. Исследование особенностей высокоскоростного спекания чистого карбида вольфрама. Анализ влияния кислорода и размера исходных частиц WC на плотность, параметры микроструктуры и фазовый состав УМЗ керамик.
2. Исследование особенностей высокоскоростного твердофазного спекания УМЗ сверхнизкокобальтовых (не более 1 вес.%Co) твердых сплавов WC-Co.
3. Исследование механизмов высокоскоростного электроимпульсного спекания новых УМЗ дисперсно-упрочненных керамик на основе карбида вольфрама.
4. Исследование влияния добавок графита на механизм высокоскоростного электроимпульсного спекания и физико-механические свойства керамик и твердых сплавов на основе WC.

Научная новизна работы:

1. Показано, что высокоскоростное спекание порошков WC можно представить в виде последовательной смены следующих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных

- температурах (стадия I) → спекание частиц за счет зернограничной диффузии (стадия II) → спекание за счет диффузии в кристаллической решетке (стадия III-1) → спекание в условиях интенсивного роста зерен с аномально низкой энергией активации диффузии (стадия III-2).
2. Впервые изучены механизмы твердофазного спекания сверхнизкокобальтовых УМЗ твердых сплавов WC-Co. Установлено, что при ЭИПС твердых сплавов последовательно происходит перегруппировка наночастиц при пониженных температурах (стадия I) → спекание наночастиц WC-Co за счет ползучести кобальта по Коблу (стадия II) → спекание за счет диффузионной ползучести кобальта (стадия III-1) → спекание наночастиц карбида вольфрама по межзеренным границам WC/WC в условиях интенсивного роста зерен (стадия III-2).
 3. Впервые изучены механизмы высокоскоростного спекания дисперсно-упрочненных керамик на основе карбида вольфрама с добавками Al_2O_3 , ZrO_2 и SiC. Показано, что интенсивность спекания керамик контролируются зернограничной диффузией углерода в WC. Введение графита в состав нанопорошков WC- Al_2O_3 и WC-SiC приводит к снижению интенсивности образования фазы W_2C , тем самым ускоряя процесс диффузионного растворения пор на третьей стадии спекания за счет уменьшения энергии активации ЭИПС.
 4. Впервые показано, что основным механизмом высокотемпературной деформации УМЗ керамик на основе карбида вольфрама является процесс степенной ползучести. Показано, что энергия активации ползучести близка к энергии активации диффузии углерода в решетке WC.

Теоретическая и практическая значимость работы

УМЗ керамики и сверхнизкокобальтовые твердые сплавы на основе карбида вольфрама могут быть использованы для изготовления металлорежущих инструментов (МРИ) для точения, фрезерования и сверления металлов и сплавов. Разработанные керамики и твердые сплавы обладают высокими механическими свойствами:

а) керамики из чистого карбида вольфрама имеют высокую относительную плотность (~99% от теоретической величины), УМЗ микроструктуру со средним размером зерна $d \sim 0.1$ мкм, высокие значения твердости ($H_v = 29$ ГПа) и трещиностойкости ($K_{IC} = 5.3$ МПа·м^{1/2}).

б) сверхнизкокобальтовые твердые сплавы состава WC-(0.3, 0.6, 1)вес.%Co имеют высокую плотность (96.4-98.4%), УМЗ микроструктуру ($d = 0.2$ мкм) и высокие механические свойства: твердость сплава WC-0.3%Co составляет ~20.5 ГПа, а трещиностойкость $K_{IC} = 7.1$ МПа·м^{1/2}.

в) керамики WC- Al_2O_3 обладают высокой относительной плотностью (95.4-98.1%), однородной УМЗ микроструктурой с размером зерна 0.1-0.2 мкм и повышенными механическими свойствами ($H_v \sim 26$ ГПа, $K_{IC} \sim 5$ МПа·м^{1/2}). Керамики WC- ZrO_2 имеют малый размер зерна (~0.1-0.15 мкм), высокую относительную плотность (98.98-99.99%) и повышенные механические свойства ($H_v \sim 28$ ГПа, $K_{IC} \sim 4.8$ МПа·м^{1/2}). Керамики WC-SiC имеют плотность ~96-97%, твердость $H_v \sim 19.2$ ГПа и трещиностойкость $K_{IC} \sim 6$ МПа·м^{1/2}.

Для применения результатов в учебном процессе опубликовано учебно-методическое пособие «Электроимпульсное плазменное спекание. Практикум» (авторы Ланцев Е.А., Попов А.А., Болдин М.С., Н.Новгород, ННГУ, 42 с.).

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждается возможностью их воспроизведения, сопоставимостью с экспериментальными данными, полученными другими авторами, а также публикациями в ведущих научных журналах.

Личный вклад соискателя

Большинство экспериментальных исследований (включая планирование экспериментов, подготовку порошковых смесей, спекание) проводилось соискателем самостоятельно. Анализ результатов выполнен соискателем совместно с научным руководителем.

Плазмохимический синтез нанопорошков карбида вольфрама проводился в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН (Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В.). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведены Табачковой Н.Ю. в НИТУ «МИСИС», растровой электронной микроскопии проведены совместно с Мурашовым А.А. (ННГУ). Измерения твердости и трещиностойкости проведены совместно с Щербаком Г.В. (ННГУ). Рентгеновские исследования проведены Сметаниной К.Е. (ННГУ).

Положения, выносимые на защиту

1. Процесс ЭИПС нанопорошков карбида вольфрама можно представить в виде последовательной смены следующих стадий: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) → спекание частиц за счет зернограничной диффузии (Стадия II) → спекание за счет диффузии в кристаллической решетке (Стадия III-1) → спекание в условиях интенсивного роста зерен (Стадия III-2). Процесс распада частиц карбида вольфрама на α -W и W_2C может быть минимизирован за счет высокой скорости нагрева и малой концентрации кислорода в порошках. Исходный размер частиц и фазовый состав порошков оказывают существенное влияние на длительность и температурно-временной интервал стадий спекания, а также на величину плотности (усадки), при которой происходит смена механизмов диффузии, определяющих интенсивность усадки на каждой из стадий ЭИПС.
2. Низкие значения эффективной энергии активации ЭИПС нанопорошков WC с повышенным содержанием кислорода (до 4.8 вес.%) обусловлены, в первую очередь, наличием нанотолщинных слоев оксидов WO_x на поверхности наночастиц WC. Интенсивность спекания нанопорошков с повышенным содержанием оксидов WO_x и частиц вольфрама α -W на стадии интенсивного уплотнения контролируется скоростью процессов припекания частиц вольфрама с их одновременной трансформацией в частицы W_2C , а потом, на стадии высокотемпературного спекания, процессом пластического течения частиц W_2C в присутствии частиц вольфрама.
3. Процесс твердофазного спекания УМЗ сверхнизкокобальтовых твердых сплавов можно представить в виде последовательной смены следующих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) → спекание частиц WC-Co за счет диффузионной ползучести кобальта по Коблу (Стадия II) → спекание за счет диффузионной ползучести, скорость которой лимитируется скоростью объемной диффузии в кобальте (Стадия III-1) → спекание частиц карбида вольфрама по межзеренным границам WC/WC в условиях интенсивного роста зерен (Стадия III-2).
4. Добавление упрочняющих частиц (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC) не оказывает заметного влияния на стадийность процесса ЭИПС керамик на основе карбида вольфрама. Кинетика ЭИПС керамик на основе карбида вольфрама с добавками частиц Al_2O_3 и ZrO_2 контролируется зернограничной диффузией углерода в WC. Кинетика уплотнения порошков WC-SiC на Стадии II ЭИПС (средние температуры) и на Стадии III (высокие температуры) контролируется зернограничной и объемной диффузией углерода в WC, соответственно.
5. Малые добавки графита (≤ 0.3 вес.%) в составе нанопорошков чистого WC и нанопорошковых композиций с добавками частиц (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC) приводят к снижению характерных температур спекания, уменьшению энергии активации ЭИПС, снижению интенсивности образования нежелательной фазы W_2C и повышению механических свойств керамик на основе карбида вольфрама. Добавление 0.5 вес.% графита приводит к проявлению аномального роста зерен и снижению механических свойств керамик.
6. Добавка графита не оказывает влияния на стадийность ЭИПС нанопорошков WC-Co. Особенности эволюции микроструктуры сверхнизкокобальтовых твердых сплавов с добавкой графита обусловлены одновременным влиянием (i) повышенной концентрации кислорода, адсорбирующегося на поверхности наночастиц WC-Co, (ii) влиянием графита, приводящего к снижению энергии активации спекания за счет уменьшения интенсивности образования частиц η -фазы, и к формированию однородной УМЗ микроструктуры.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на VII и VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 2018, 2020), VIII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». (г. Москва, 2019), Пятом междисциплинарном научном форуме «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 2019), III Международной конференции молодых ученых по современным проблемам материалов и конструкций (г. Улан-Удэ, 2019), Школе-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и

наноструктурные материалы 2020» (г. Уфа, 2020), LXIII и LXIV Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (г. Тольятти, 2021; Екатеринбург, 2022), Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (г. Минск, 2021), Международной конференции «Материаловедение будущего» (г. Нижний Новгород, 2022).

При подготовке диссертации соискатель принимал участие в выполнении грантов РФФИ 20-33-90214_Аспиранты, РФФИ №18-73-10177, РФФИ №22-73-10175, а также в выполнении хоздоговоров №ФТ-2007-05, ФТ-2104-05, ФТ-2102-05 по тематике диссертационной работы. Выполнение НИР по теме диссертации было поддержано Стипендиями Президента России для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям развития российской экономики на 2019-2021 годы (СП-1648.2019.1) и 2022-2024 годы (СП-2280.2022.1).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 27 научных работ, включая 11 статей в журналах Web of Science, Scopus и ВАК, 16 тезисов докладов на 14 конференциях.

Структура и содержание работы

В Главе 1 описано современное состояние исследований по тематике диссертации. В Главе 2 описаны материалы и методики исследований. Глава 3 посвящена описанию результатов исследований механизмов спекания чистого карбида вольфрама, Глава 4 – твердым сплавам WC-Co, а глава 5 – спеканию новых дисперсно-упрочненных керамик на основе карбида вольфрама. В конце диссертации приведены Выводы и Список литературы. В Приложении А описаны результаты исследований ползучести УМЗ керамик на основе карбида вольфрама.

Диссертация изложена на 247 страницах, содержит 89 рисунков, 12 таблиц и список цитируемой литературы из 247 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснованы актуальность темы исследования и степень её разработанности, сформулированы цели и задачи работы.

В **первой главе** диссертации описано современное состояние исследований в области твердых сплавов на основе WC, представлена информация об особенностях кристаллической структуры, микроструктуры, фазового состава и механических свойств карбида вольфрама и твердых сплавов на его основе. Дано краткое описание особенностей технологии ЭИПС в сравнении с традиционными методами спекания. Проведен обзор работ, посвященных ЭИПС керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Установлено, что механизмы высокоскоростного горячего прессования УМЗ керамик на основе WC и твердофазного спекания твердых сплавов WC-Co остаются практически не изученными. Показано, что разработка УМЗ керамик и твердых сплавов с одновременно повышенной твердостью, прочностью на изгиб, трещиностойкостью и износостойкостью позволит в перспективе подойти к решению задачи создания высокоэффективного режущего инструмента. Продемонстрировано, что важным этапом для создания высокопрочных керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама является изучение механизмов их твердофазного спекания, а также исследование особенностей эволюции их микроструктуры и фазового состава в процессе высокоскоростного нагрева.

Во **второй главе** диссертации описаны материалы и методики исследований.

В качестве объектов исследования выступали нанопорошки карбида вольфрама, полученные методом плазмохимического синтеза в ИМЕТ РАН, и субмикронные порошки α -WC со средним размером частиц по Фишеру 0.8 и 3 мкм производства КЗТС. Для получения твердых сплавов WC-Co к нанопорошку WC методом осаждения из спиртового раствора солей $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляли 0.3, 0.6 и 1 вес.%Co (здесь и далее вес.%). Для уменьшения интенсивности образования частиц W_2C и η -фазы к нанопорошкам WC и WC-Co добавляли 0.3 и 0.5% графита.

Для получения дисперсно-упрочненных керамик в нанопорошок α -WC добавляли 1, 3, 5% β -SiC (Alfa Aesar, Германия), α - Al_2O_3 (Nanoe, Франция) и t- ZrO_2 -3% Y_2O_3 (Nanoe, Франция). Средний размер частиц порошков SiC составлял 45-55 нм, порошков α - Al_2O_3 и t- ZrO_2 -3% Y_2O_3 – 200 нм. К нанопорошкам WC-SiC и WC- Al_2O_3 добавляли графит путем перемешивания.

Средний начальный размер частиц порошков ($R_{\text{ВЕТ}}$)¹ рассчитывался исходя из данных по площади удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$), измеренной методом ВЕТ с помощью анализатора TriStar 3000 (Micrometrics): $R_{\text{ВЕТ}} = 6/(\rho_{\text{th}} \cdot S_{\text{уд}})$, где $\rho_{\text{th}} = 15.77 \text{ г/см}^3$ – теоретическая плотность монокарбида вольфрама. Концентрация кислорода и углерода измерялась с помощью прибора CS-600 Leco.

ЭИПС образцов диаметром 12 мм проводилось при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625. Образцы спекались в вакууме (2-5 Па), в режиме непрерывного нагрева до температуры окончания усадки (Режим I) и в режиме изотермической выдержки при различных температурах, соответствующих стадии интенсивной усадки (Режим II). Температура измерялась радиационным пирометром Chino IR-АН, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы, в которую помещались спекаемые нанопорошки. Точность определения температуры составляла $\pm 20^\circ\text{C}$. С использованием dilatометра Futaba Pulscale SMM151A, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625, измерялась эффективная усадка порошков L_{eff} . Для учета вклада термического расширения пресс-формы (L_0) производился эксперимент по нагреву пустых пресс-форм. Истинная усадка (L) определялась по формуле: $L(T) = L_{\text{eff}}(T) - L_0(T)$.

Исследования микроструктуры керамик проводились на растровых электронных микроскопах (РЭМ) Jeol JSM-6490 и Tescan Vega 2, а также с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Jeol JEM-2100F. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$).

Твердость по Виккерсу (H_v) керамик измерялась с помощью твердомера Qness A60+ при нагрузке 10 кгс. Минимальная трещиностойкость (K_{IC}) рассчитывалась по модели Палмквиста, по длине наибольшей радиальной трещины. Средняя погрешность определения H_v и K_{IC} составляла $\pm 0.2 \text{ ГПа}$ и $\pm 0.2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, соответственно.

Плотность образцов (ρ) измерена методом гидростатического взвешивания при помощи весов Sartorius CPA 225D. При расчетах относительной плотности (ρ/ρ_{th}) теоретическая плотность фазы W_2C принята равной 17.15 г/см^3 , $\text{Co} - 8.9 \text{ г/см}^3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4 \text{ г/см}^3$, $\text{ZrO}_2 - 5.68 \text{ г/см}^3$, $\text{SiC} - 3.21 \text{ г/см}^3$. Погрешность определения относительной плотности составляла $\pm 0.2\%$, абсолютной плотности $\pm 0.05 \text{ г/см}^3$.

Для устранения науглероженного слоя осуществлялась механическая полировка образцов с помощью станка Struers Secotom-10.

В **третьей главе** диссертации описаны результаты исследований особенностей высокоскоростного спекания керамик на основе карбида вольфрама.

В п.3.1, на основании анализа литературных данных, показано, что ЭИПС плазмохимических нанопорошков WC позволяет получать керамики с высокой плотностью, твердостью и трещиностойкостью. Продемонстрировано, что одной из особенностей нанопорошков WC является повышенная концентрация кислорода, адсорбированного на поверхности наночастиц. Это накладывает ограничение на допустимое время хранения нанопорошков WC, а также делает необходимым исследование особенностей высокоскоростного спекания нанопорошков карбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода.

В п.3.2 диссертации описаны экспериментальные результаты.

В п.3.2.1 описаны результаты исследования влияния размера частиц на спекаемость, параметры микроструктуры и механические свойства керамик.

В качестве объектов исследования выступали порошки карбида вольфрама с различным начальным размером частиц - промышленные порошки α -WC со средним размером частиц по Фишеру 0.8 мкм (№2) и 3 мкм (№1), а также нанопорошки WC №3 и №4, отличающиеся режимами отжига в водороде и, как следствие, имеющие разную концентрацию кислорода. Далее керамики, спеченные из порошков №1-4, обозначены как керамики №1-4.

Средний размер частиц WC в порошках №1, 2, определенный методом РЭМ, близок к среднему размеру частиц по Фишеру. Агломератов в порошках №1 и №2 не наблюдается (рисунок 1а, б). Средний размер частиц α -WC в нанопорошках №3, 4 составляет $\sim 95 \text{ нм}$; нанопорошки

¹ средневзвешенный объемно-поверхностный диаметр Соултера $D_{[3,2]}$

однородны по гранулометрическому составу (рисунок 1в). В нанопорошке №4 присутствуют агломераты размером ~2-10 мкм.

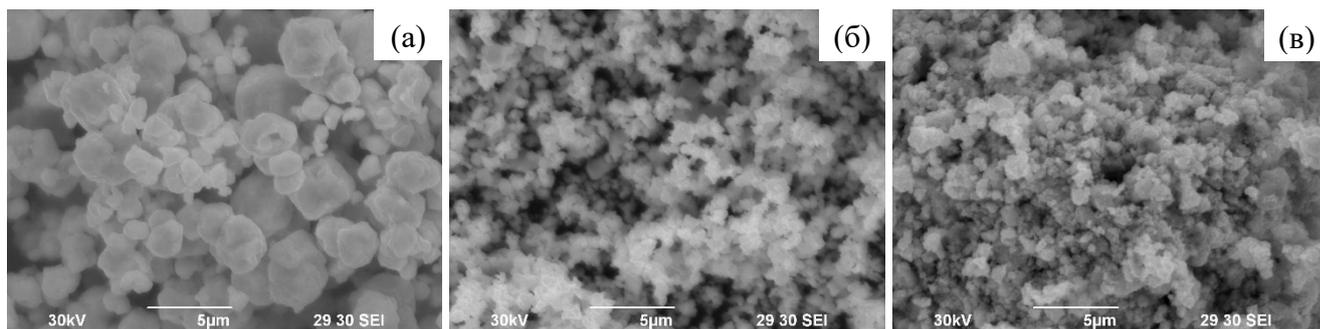


Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение порошков №1 (а), №2 (б), №3 (в). РЭМ

Результаты исследований нанопорошка №1 методом ПЭМ (рисунок 2) показывают, что несколько наночастиц α -WC объединены в более крупные субмикронные частицы, на поверхности которых присутствуют тонкие аморфные слои, которые, вероятно, являются оксидом вольфрама. Нанопорошки содержат двойники (рисунок 2). Анализ результатов РФА показывает, что в промышленных порошках присутствует ~2% фазы W_2C . Нанопорошок №4 полностью состоит из монокарбида вольфрама α -WC, а в нанопорошке №3 присутствует ~1% вольфрама.

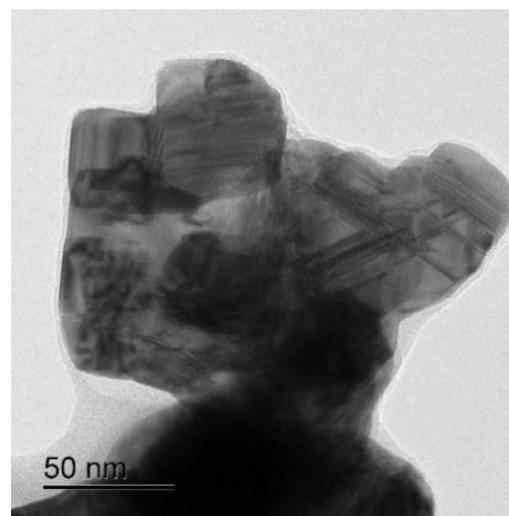


Рисунок 2 – ПЭМ-изображение нанопорошка №3

Характер усадки $L(T)$ для всех исследуемых порошков имеет классический трехстадийный характер (рисунок 3а): незначительное уплотнение при низких температурах нагрева (Стадия I), интенсивная усадка в области средних температур (Стадия II) и Стадия III в области высоких температур, на которой интенсивность усадки вновь уменьшается. Как видно из рисунка 3б, максимум скорости усадки для порошка №1 ($R_0 = 3$ мкм) наблюдается при температуре 1520°C (максимальная скорость усадки $S_{max} = 6.8 \cdot 10^{-3}$ мм/с), в то время как для порошка №2 при $T = 1460^\circ C$ ($S_{max} = 9 \cdot 10^{-3}$ мм/с). Температура перехода от Стадии I к Стадии II, определенная по зависимостям $S(T)$ (рисунок 3б), составляет 1080-1150°C и 960°C для порошков №1 и №2, соответственно. Максимальная скорость усадки ($S_{max} \sim 17.4 \cdot 10^{-3}$ мм/с) для нанопорошка №3 (рисунок 3б) достигается при температуре 1225-1250°C и заметно превышает максимальные скорости усадки для промышленных порошков №1 и №2.

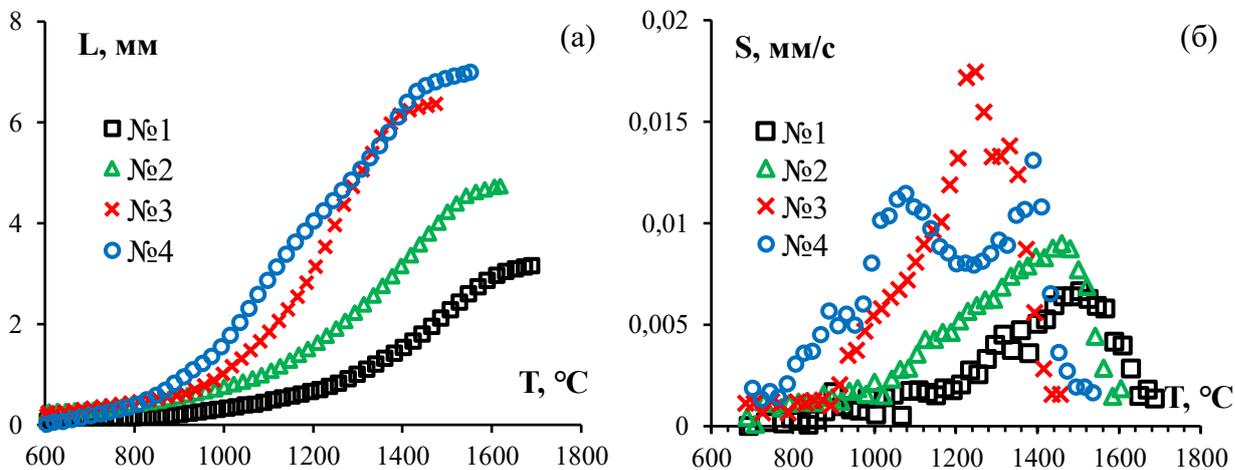


Рисунок 3 – Зависимости усадки L (а) и скорости усадки S (б) от температуры нагрева (T) при ЭИПС порошков №1-4

Плотность керамик №3, 4 выше на ~3%, чем плотность образцов, спеченных из промышленных микронных и субмикронных порошков (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики керамик на основе карбида вольфрама

Номер порошка		№1	№2	№3	№4	
		Промышленный порошок		Плазмохимический порошок		
Характеристики порошков						
Удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г		0.13	0.48	4.04	4.05	
R_0 , нм		3000	800	95	95	
Количество кислорода (вес. %)		0.12±0.1	0.25± 0.02	0.4 ± 0.02	0.3 ± 0.01	
Количество углерода (вес. %)		6.13±0.01	6.14±0.01	6.32 ± 0.2	6.31 ± 0.1	
Результаты РФА порошков, вес.%	α -WC	98	98	99	100	
	W ₂ C	2	2	-	-	
	α -W	-	-	1	-	
Характеристики керамик						
Температура спекания T_s , °C		1690	1620	1480	1550	
Плотность, г/см ³		15.14	15.168	15.582	15.642	
Относительная плотность, %		96	96.16	98.81	99.2	
Результаты РФА керамик, вес.%	Поверхностный слой	α -WC	100	100	100	96
		W ₂ C	-	-	-	4
	Центральный слой	α -WC	97.1	96.3	100	96.6
		W ₂ C	2.9	3.7	-	3.4
Размер зерна, мкм	Поверхностный слой	4.5	10-34	2-7	0.16	
	Центральный слой	3	0.9	3	0.15	
H_v , ГПа	Поверхностный слой	14.6 ± 0.5	13.5 ± 0.6	15.7 ± 0.7	28.8 ± 0.8	
	Центральный слой	22.0 ± 0.2	24.0 ± 0.3	15.1 ± 0.4	29.2 ± 0.5	
K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	Поверхностный слой	10.5±0.2	7.6 ± 0.4	6.5 ± 0.4	4.8 ± 0.2	
	Центральный слой	4.5 ± 0.3	4.2 ± 0.1	7 ± 0.3	5.3 ± 0.2	
Энергия активации ЭИПС						
Стадия II: Q_{s2} , кТ _m (кДж/моль)		12 (305)	9 (230)	9 (230)	9 (230)	
Подстадия III-1: $Q_{s3(1)}$, кТ _m (кДж/моль)		14 (355)	15 (380)	15 (380)	14 (355)	
Подстадия III-2: $Q_{s3(2)}$, кТ _m (кДж/моль)		7 (180)	7 (180)	7 (180)	6 (155)	

Поверхностные слои керамик имеют неоднородную микроструктуру со средним размером зерен для керамики №1 ~4.5 мкм; на шлифе керамики №2 видны аномально крупные зерна, средний размер которых составляет ~34 мкм. Центральный слой керамик №1, 2 имеет более однородную микроструктуру, аномальный рост зерен отсутствует, по границам зерен располагаются субмикронные поры. РФА показал, что в поверхностных слоях керамик №1 и №2 присутствует только гексагональный α -WC, а в центральных слоях – присутствует фаза W₂C.

Результаты исследований микроструктуры поверхностного слоя керамик, спеченных из нанопорошков №3 и №4 (рисунок 4), показывают, что наличие частиц вольфрама в нанопорошке №3 приводит к появлению в микроструктуре керамики крупных вытянутых зерен, ширина которых составляет ~ 2-3 мкм, а длина ~ 7-8 мкм (рисунок 4а). В центральном слое керамики №3 присутствуют вытянутые крупные зерна; субмикронные поры расположены равномерно на поверхности шлифа (рисунок 4б). Керамика №4 имеет равномерную УМЗ структуру поверхностного и центрального слоев со средним размером ~0.16 мкм. Результаты РФА показывают, что в центральной области керамики №4 массовая доля частиц фазы W₂C очень мала (около 0.5%); в керамике №3 массовая доля частиц W₂C составляет ~3.4% (таблица 1).

Поверхностный слой керамик №1 и №2 имеет более высокую трещиностойкость, но меньшую твердость. Твердость поверхностного и центрального слоев керамик №3 и №4 практически не отличаются друг от друга. Низкая твердость керамики №3 обусловлена

интенсивным ростом зерен, приводящим к формированию неоднородной крупнозернистой структуры (таблица 1).

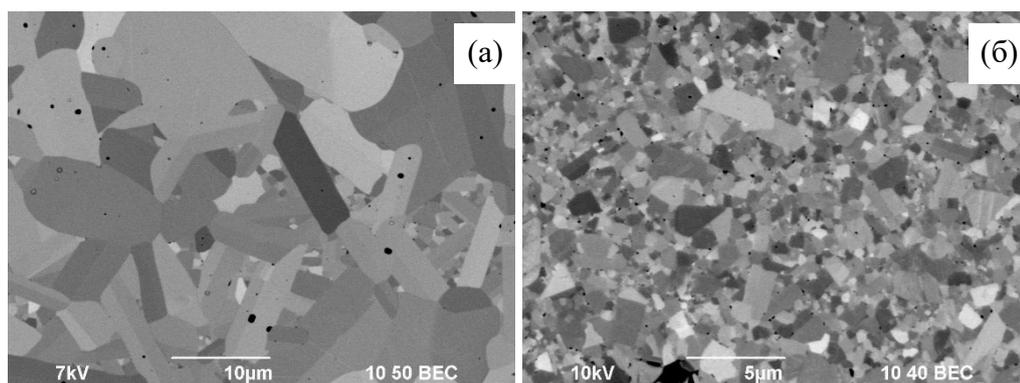


Рисунок 4 – Микроструктура поверхностного (а) и центрального (б) слоев керамики №3. РЭМ

В п. 3.2.2 описаны результаты исследований процессов высокоскоростного спекания нанопорошков WC с повышенным содержанием кислорода, а также результаты исследований микроструктуры, фазового состава и свойств керамик, спеченных из данных нанопорошков.

В качестве объектов исследования выступали три группы плазмохимических нанопорошков, отличающиеся концентрацией углерода и кислорода, а также фазовым составом (таблица 2). За счет выбора температуры и времени отжига в водороде варьировали концентрацию кислорода и содержание примесных фаз (W_2C , $\alpha-W$, WO_x) в нанопорошках. К Группе I относятся нанопорошки монокарбида вольфрама с различным содержанием углерода (6.08-6.26%), к Группе II – нанопорошки с малым содержанием частиц W_2C и с различным содержанием углерода (6.05-6.22%), а к Группе III – нанопорошки с большим содержанием оксидов и повышенной концентрацией кислорода, в которых кроме частиц W_2C присутствуют частицы $\alpha-W$ и частицы оксидов.

Таблица 2 – Характеристики исходных порошков и спеченных образцов карбида вольфрама

Группа	№ серии	Характеристики порошков					Характеристики керамик							
		Фазовый состав порошков, вес.%					Фазовый состав керамик, вес.%			Плотность		d, мкм	Hv, ГПа	K _{IC} , МПа·м ^{1/2}
		$\alpha-WC$	W_2C	$\alpha-W$	WO_x		$\alpha-WC$	W_2C	$\alpha-W$	ρ , г/см ³	ρ/ρ_{th} , %			
					WO_2	WO_3								
I	1	100	-	-	-	-	94.7	5.3	-	15.54	98.09	0.17	29.9	5.3
	2	100	-	-	-	-	95.0	5.0	-	15.47	97.64	0.18	30.3	5.1
	3	100	-	-	-	-	88.6	11.4	-	15.41	96.74	0.24	30.5	5.5
II	4	~99	<1	-	-	-	91.4	8.6	-	15.67	98.61	0.16	30.2	4.1
	5	~99	<1	-	-	-	89.7	10.3	-	15.64	98.28	0.23	30.5	6.5
	6	~99	<1	-	-	-	91.7	8.3	-	15.65	98.51	0.21	29.9	6.1
III	7	70.6	2.3	3.3	6.2	17.6	32.0	66.1	1.9	16.56	98.86	1.5	22.9	4.9
	8	70.2	3.5	4.3	6.7	15.3	19.9	78.2	1.9	16.58	97.99	1.8	21.3	3.9
	9	73.2	3.6	2.1	6.6	14.5	24.7	71.4	3.9	16.53	97.84	1.2	21.8	4.9
	10	79.4	2.4	0.8	5.2	12.2	16.1	82.3	1.6	16.58	97.73	2.4	21.2	5.2
	11	70.6	3.8	4.9	4.6	16.1	15.3	81.3	3.4	16.79	98.69	1.7	21.8	6.5

Примечание: Содержание кислорода и углерода в нанопорошках Группы I составляет: порошок №1 - 1.3%O и 6.26%C, порошок №2 – 6.14%C и 1.57%O, порошок №3 – 6.08%C и 1.57%O; в нанопорошках Группы II: порошок №4 – 6.22%C и 1.31%O, порошок №5 – 6.08C и 1.32%O, порошок №6 – 6.05%C и 1.26%O; в нанопорошках Группы III: порошок №7 – 5.34%C и 4.35%O, порошок №8 – 5.28%C и 4.20%O, порошок №9 – 5.24%C и 4.82%O, порошок №10 – 5.18%C и 5.17%O, порошок №10 – 5.03%C и 4.76%O.

Спекание керамик осуществлялось путем нагрева со скоростью 50°С/мин до температуры 1500°С, при напряжении 70 МПа. На кривых спекания L(T) нанопорошков наблюдается два различных характера уплотнения нанопорошков карбида вольфрама – кривые уплотнения для нанопорошков Группы I и II достаточно близки друг к другу, в то время как зависимости L(T) для нанопорошков с повышенным содержанием оксидов имеют более сложный характер, обусловленный, многостадийным характером припекания друг к другу различных порошков, а также многостадийным характером протекающих при ЭИПС химических реакций в системе W-C-O. Стадия интенсивной усадки для нанопорошков групп I и II заканчивается при температуре ~1400-1420°С, температура окончания активной усадки для порошков группы III лежит в интервале от 1220°С до ~1300°С.

Проведенные исследования показали, что пониженная концентрация кислорода в нанопорошках Группы II (при сопоставимой концентрации углерода по сравнению с порошками Группы I) позволяет снизить интенсивность образования фазы W₂C и, как следствие, обеспечить получение высокоплотных образцов, фазовый состав и параметры микроструктуры которых близки к керамикам Группы I (таблица 2).

Порошки группы III содержат повышенную долю оксидов вольфрама (17.4-23.8%), а также частиц W₂C и вольфрама α-W. В процессе спекания оксид вольфрама взаимодействует с α-WC с образованием полукарбида по формуле WO₂ + 3WC → 2W₂C + CO₂. Протекание данной химической реакции обуславливает отсутствие частиц оксидов и наличие повышенного содержания фазы W₂C в спеченных образцах карбида вольфрама Группы III (таблица 2).

РФА образцов спеченных при различных температурах показывает, что при нагреве нанопорошков Группы III (серия №7) до 900°С происходит преобразование оксида WO₃ в WO₂ без существенного изменения суммарной доли оксидов в спекаемой композиции (~24-25%) и доли α-WC (~74%). При нагреве до 1000°С содержание оксидов вольфрама в образцах становится меньше предела обнаружения методом РФА, а доля α-W резко увеличивается до ~61-62% с

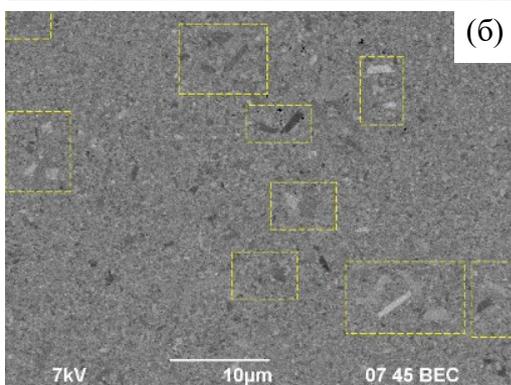
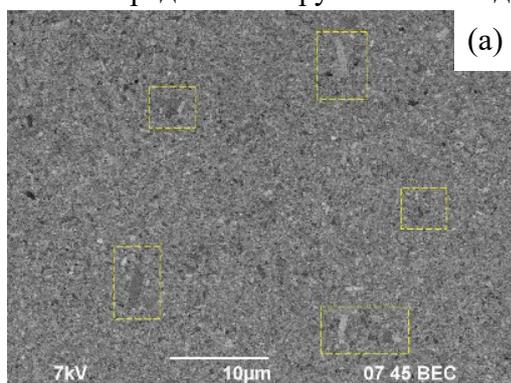


Рисунок 5 – Микроструктура образцов карбида вольфрама Группы I: (а) серия №2; (б) серия №3. Крупные области anomalно крупных зерен выделены пунктирными линиями. РЭМ

одновременным снижением доли α-WC до ~41%. Дальнейший нагрев до 1500°С приводит к снижению доли α-WC и α-W до ~32% и ~2%, соответственно, и повышению содержания W₂C до ~66 %. Отметим, что при температурах 1100 и 1200°С, соответствующих температурам изменения угла наклона зависимостей L(T) на стадии интенсивной усадки (Стадия II), доля частиц вольфрама достаточно велика и составляет 61.5% и 23.7%, соответственно.

В микроструктуре керамик Группы I присутствуют anomalно крупные зерна, размер (длина) которых может достигать 3-5 мкм (рисунок 5). Содержание частиц W₂C в этих керамиках варьируется от 5.0 до 11.4% (таблица 2). Отметим, что доля частиц W₂C, измеренная методом РФА, с хорошей точностью соответствует объемной доле anomalно крупных зерен в спеченных образцах.

Микроструктура керамик Группы III неоднородная – на фоне микрокристаллической структуры со средним размером зерна ~2-3 мкм встречаются крупные сферические частицы α-W и трансформировавшиеся в фазу W₂C частицы оксидов.

Керамики Группы I характеризуются высокой относительной плотностью (96.74-98.61%), высокой твердостью (более 30 ГПа) и повышенной трещиностойкостью (5.1-5.5 МПа·м^{1/2}), что позволяет

рассматривать эти материалы в качестве конструкционных керамик (таблица 2).

Твердость керамик Группы III оказывается намного ниже, чем твердость керамик Групп I и II, но при этом для некоторых образцов удается обеспечить достаточно высокие значения трещиностойкости, соответствующие величине K_{IC} для образцов первых двух групп (таблица 2). По нашему мнению, это происходит из-за положительного влияния металлических частиц вольфрама на торможение хрупких трещин, распространяющихся в карбиде вольфрама.

В п.3.2.3 представлены результаты исследований влияния добавок графита на особенности высокоскоростного спекания нанопорошков карбида вольфрама. В качестве объекта исследования выступал плазмохимический нанопорошок №4 (см. п.3.2.1), в который было добавлено путем перемешивания в планетарной мельнице 0.3 и 0.5 вес.%С графита.

Температурные зависимости усадки $L(T)$ порошков WC+C при ЭИПС носят обычный трехстадийный характер (см. п. 3.1.2). Введение 0.5%С приводит к смещению кривой $L(T)$ в область меньших температур; температура окончания стадии интенсивной усадки (Стадия II) уменьшается на 100°C и составляет 1400°C.

Анализ результатов исследований микроструктуры показал, что увеличение концентрации графита от 0 до 0.5% приводит к появлению аномально крупных зерен, длина которых достигает 50-100 мкм. Увеличение времени изотермической выдержки от 0 до 30 мин ведет к увеличению среднего размера зерна до 3 мкм для керамики WC и до 5.5 мкм для керамики с WC + 0.3%С. Увеличение времени выдержки от 0 до 30 мин при спекании образцов WC– 0.5%С приводит к увеличению размеров аномальных зерен до 200 мкм (таблица 3).

Таблица 3 – Характеристики спеченных керамик WC с добавкой графита

C, вес.%	t, мин	T _s , °C	ρ/ρ _{th} , %	d, мкм	W ₂ C, вес.%	H _v , ГПа	K _{IC} , МПа·м ^{1/2}	Энергия активации ЭИПС		
								mQ _{sII} , кТ _m (кДж/моль)	Q _{sIII} , кТ _m (кДж/моль)	
0	0	1500	99.4	0.1	7.5	27.8	4.0	1.3 (33)	11 (279)	
	3		99.7	0.15		28.2				3.9
	30		99.6	3.0		25.3				5.0
0.3	0	1500	98.5	0.1	2.5	28.8	3.6	2 (51)	13 (330)	
	3		99.1	0.2		27.6				4.1
	30		98.6	5.5		24.1				5.2
0.5	0	1400	97.7	22	0	12.9	9.0	2.3 (58)	12 (304)	
	3		97.7	85		12.3				8.
	30		97.9	200		11.7				8.5

На дифрактограммах керамик WC и WC + 0.3%С присутствуют пики, соответствующие фазе W₂C. При увеличении концентрации графита до 0.5% на дифрактограммах присутствуют только пики α-WC (таблица 3). Керамика, изготовленная из нанопорошка α-WC, характеризуется твердостью H_v = 27.8 ГПа и трещиностойкостью K_{IC} = 4 МПа·м^{1/2}. Введение в состав нанопорошков 0.3% графита и, как следствие, уменьшение количества W₂C, приводит к увеличению твердости до 28.8 ГПа с одновременным снижением K_{IC} до 3.6 МПа·м^{1/2} (таблица 3).

В п. 3.3 диссертации проведен анализ результатов.

В п.3.3.1 проведен анализ механизмов высокоскоростного спекания УМЗ керамик из порошков с различным начальным размером частиц WC.

Показано, что различия в микроструктуре и свойствах поверхностного и центрального слоев спеченных образцов связаны с диффузией углерода из графитовой пресс-формы в поверхностные слои керамик.

Для анализа кинетики спекания порошков на Стадии II использована модель Янга-Катлера [6], описывающая начальную стадию неизотермического спекания сферических частиц в условиях одновременного протекания процессов объемной и зернограничной диффузии, а также пластической деформации:

$$\varepsilon^2(\partial\varepsilon/\partial t) = (2.63\gamma\Omega D_v \varepsilon/kTd^3) + (0.7\gamma\Omega b D_b/kTd^4) + (A\rho\varepsilon^2 D/kT), \quad (1)$$

где ε – относительная усадка, t – время спекания, γ – свободная энергия поверхности, D_v – коэффициент объемной диффузии, D_b – коэффициент зернограницной диффузии, d – размер зерна, p – давление, D – коэффициент диффузии при пластической деформации. Угол наклона зависимости $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$, где T_m – температура плавления WC, соответствует эффективной энергии активации спекания mQ_{s2} , где m – коэффициент, зависящий от доминирующего механизма диффузии ($m = 1/3$ – для зернограницной диффузии, $m = 1/2$ – для объемной диффузии, $m = 1$ для вязкого течения (ползучести)) [6].

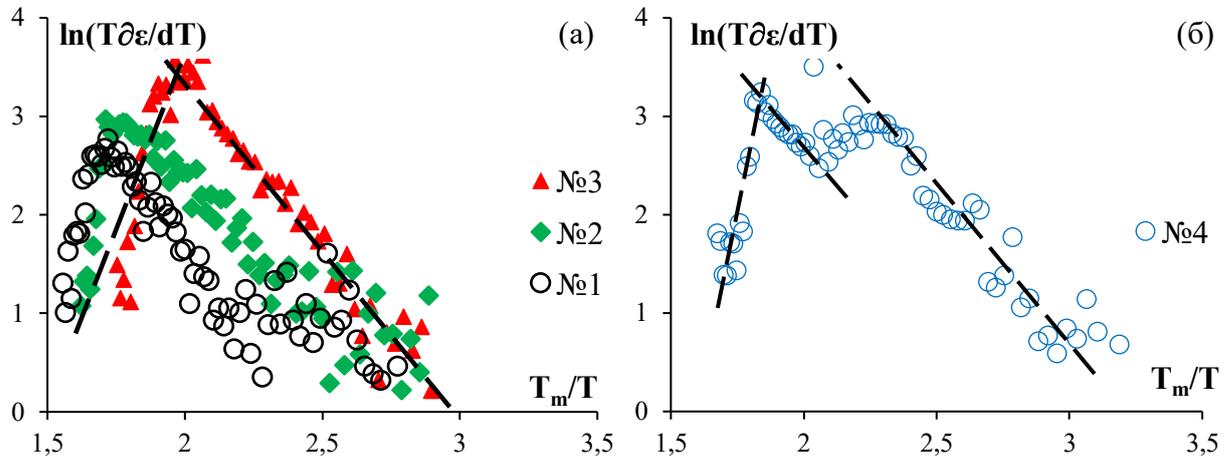


Рисунок 6 – Зависимость $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ для порошков карбида вольфрама №1-3 (а) и №4 (б). Анализ кривых усадки на Стадии II

Представленные на рисунке 6а зависимости $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ для порошков №1-3 имеют типичный двухстадийный характер с выраженным максимумом. Значения эффективной энергии активации ЭИПС на Стадии II составляют $mQ_{s2} \sim 4$ kT_m для порошка №1 и $\sim 2.5-3$ kT_m , для нанопорошка №3 - $mQ_{s2} \sim 3$ kT_m (таблица 1). При $m = 1/3$ [6] энергия активации ЭИПС на Стадии II составляет 8-12 kT_m ($\sim 210-310$ кДж/моль) и оказывается близка к энергии активации диффузии углерода по границам зерен WC (~ 300 кДж/моль [7]).

Наиболее вероятной причиной появления двух максимумов на зависимостях $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ при ЭИПС нанопорошка №4 (рисунок 6б) является повышенная агломерированность нанопорошка (см. п.3.2.1). Значения эффективной энергии активации mQ_{s2} вблизи этих двух максимумов оказываются близки друг к другу (3.0-3.5 kT_m), что при $m = 1/3$ дает значение энергии активации $\sim 9-10.5$ kT_m ($\sim 230-274$ кДж/моль). Таким образом, энергии активации ЭИПС на Стадии II близки для всех исследуемых порошков.

На Стадии III угол наклона зависимости $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ становится отрицательным и для определения энергии активации спекания необходимо использовать другие подходы. Энергию активации ЭИПС на Стадии III можно найти с использованием модели диффузионного растворения пор вблизи границ зерен мелкозернистых материалов [8]. Для расчета энергии активации величина усадки пересчитывается в величину уплотнения по формуле $\rho(T) = \rho_{exp} \cdot L_{max} / (L_0 - L(T))$, где L_0 – начальная высота прессовки, L_{max} – конечная высота образца, $L(T)$ – текущая усадка прессовки, ρ_{exp} – экспериментально измеренная плотность образца. В модели [8], энергия активации ЭИПС может быть определена по углу наклона зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (1 - \rho / \rho_{th}))) - T_m/T$

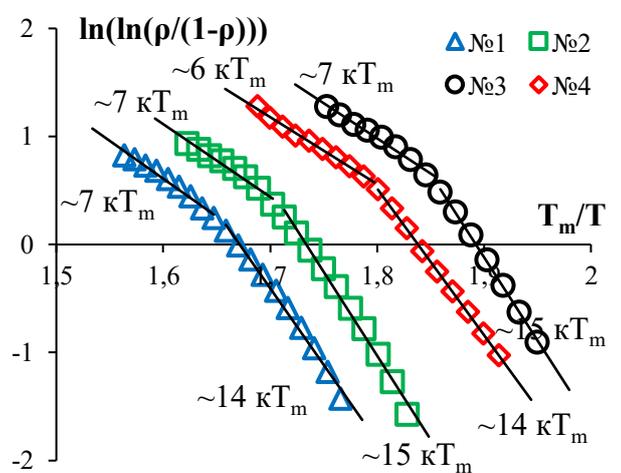


Рисунок 7 – Зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (1 - \rho / \rho_{th}))) - T_m/T$ для порошков WC различной дисперсности (табл. 1). Анализ кривых усадки на Стадии III

(рисунок 7), где $\alpha = 0.5$ – коэффициент уплотнения прессовки. Из рисунка 7 видно, что зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (1 - \rho / \rho_{th})) - T_m / T$ могут быть аппроксимированы двумя прямыми линиями, угол наклона которых отличается в области «низких» температур (Стадия III-1) и в области «высоких» температур (Стадия III-2). Энергия активации спекания на Стадии III-1 равна 14-15 kT_m (~350-380 кДж/моль) соответствует энергии активации объемной диффузии (~368 кДж/моль [7]). Энергия активации на Стадии III-2 равна 6-7 kT_m (~155-180 кДж/моль) типична для случая зернограницной диффузии и близка к энергии активации ползучести карбида вольфрама (250 кДж/моль [9]).

В п.3.3.2 проведен анализ влияния кислорода и углерода на кинетику ЭИПС нанопорошков карбида вольфрама.

С использованием модели Янга-Катлера было показано, что энергия активации на второй стадии ЭИПС для керамик группы I и II при $m = 1/3$ близки и варьируются от 6.6 kT_m (167 кДж/моль) до 7.8 kT_m (198 кДж/моль). Зависимость $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (1 - \rho / \rho_{th})) - T_m / T$ на Стадии III для керамик Группы I и II может быть представлена двумя прямыми линиями (Стадии III-1, III-2), углы наклона которых незначительно отличаются. Энергия активации спекания керамик Группы I и II варьируется от 10.3 до 12.5 kT_m (от 261 до 317 кДж/моль) для под-стадии III-1 и от 6.7 до 9.4 kT_m (от 170 до 238 кДж/моль) для под-стадии III-2. Полученные значения энергии активации ЭИПС на Стадии II и Стадии III близки к энергии активации диффузии углерода по границам зерен карбида вольфрама [7].

Зависимости $\ln(T \partial \varepsilon / \partial T) - T_m / T$ для нанопорошков Группы III имеют два максимума, что позволяет предположить, что кинетика спекания нанопорошков Группы III контролируется двумя одновременно протекающими процессами разной интенсивности. Энергия активации спекания Q_{s2} при $m = 1/3$ варьируется от 10.5 до 21.0 kT_m (от 266 до 532 кДж/моль) и близка к энергии активации диффузии в W_2C [10]. Таким образом, второй максимум на зависимости $\ln(T \partial \varepsilon / \partial T) - T_m / T$ для нанопорошков Группы III обусловлен припеканием частиц W_2C друг к другу.

Средняя энергия активации ЭИПС на Стадии III (Q_{s3}) для порошков Группы III варьируется от ~5 kT_m (127 кДж/моль) до ~7 kT_m (177 кДж/моль) и оказывается близка к эффективной энергии активации на Стадии II (mQ_{s2}). Из равенства этих двух величин $mQ_{s2} \sim Q_{s3}$ следует, что величина коэффициента $m \sim 1$. В соответствии с [6], этот случай соответствует вязкому течению материала.

Проанализируем влияние графита на энергию активации ЭИПС.

В керамиках с повышенным содержанием графита энергия активации ЭИПС на Стадии II при $m = 1/3$ варьируется от 4.9 до 6.9 kT_m (124–175 кДж/моль). Полученные значения энергии активации ЭИПС оказываются меньше энергии активации зернограницной диффузии углерода в монокарбиде вольфрама (9.1 kT_m ~240 кДж/моль [7]). Добавление графита к нанопорошку WC приводит к смещению зависимостей $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (1 - \rho / \rho_{th})) - T_m / T$ на Стадии III в сторону больших температур, однако характер зависимостей (угол наклона и монотонность) не изменяется с увеличением содержания графита. Энергия активации ЭИПС для керамик с добавкой графита составляет $Q_{s3} = 10-12 kT_m$ (253-304 кДж/моль) (таблица 3). Эти значения близки к энергии активации объемной диффузии углерода ^{14}C в WC (~355 кДж/моль [7]).

Обобщая результаты анализа, можно заключить, что процесс ЭИПС плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама носит многостадийный характер, интенсивность которого зависит, в первую очередь, от концентрации кислорода и углерода в синтезированных нанопорошках. Изменение концентрации кислорода оказывает влияние на интенсивность образования фазы W_2C , интенсивность аномального роста зерен, стадийность процесса спекания и, как следствие, на физико-механические свойства спеченных керамик.

В п.3.4 диссертации представлены выводы по Главе 3.

В главе 4 описаны результаты исследований особенностей высокоскоростного спекания мелкозернистых сверхнизкокобальтовых твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

В п.4.1, на основании анализа литературных данных, показано, что сверхнизкокобальтовые твердые сплавы WC-Co могут сочетать в себе высокую твердость чистого карбида вольфрама и повышенную трещиностойкость, характерную для твердых сплавов с 8-12%Co. Ключевая проблема состоит в том, что при столь малых концентрациях кобальта затруднительно обеспечить

его равномерное распределение в структуре твердого сплава. Это не позволяет сформировать непрерывную систему межфазных границ, обеспечивающую высокую трещиностойкость и прочность на изгиб твердых сплавов. Для решения этой задачи в работе использован химико-металлургический метод осаждения ультратонких слоев кобальта на поверхность наночастиц WC, из которых методом ЭИПС изготавливаются сверхнизкокобальтовые твердые сплавы.

В п.4.2.1 описаны результаты экспериментальных исследований фазового состава, микроструктуры и механических свойств сверхнизкокобальтовых твердых сплавов.

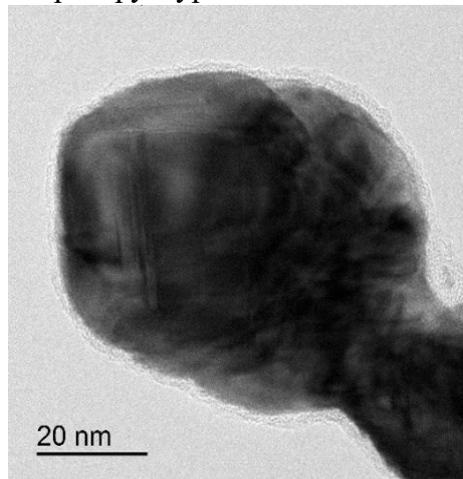


Рисунок 8 – ПЭМ-изображение нанопорошка WC-1%Co

присутствует фаза α -WC и кобальт с кубической и гексагональной решетками (таблица 4).

Спекание УМЗ твердых сплавов проводилось в вакууме, в режиме непрерывного нагрева (Режим I) и в режиме изотермической выдержки (Режим II). Из рисунка 9 видно, что зависимости $L(T)$ имеют обычный трехстадийный характер; добавка кобальта в нанопорошки WC приводит к смещению температурно-временного интервала интенсивной усадки (Стадия II) в область меньших температур. Температурные зависимости $S(T)$ для нанопорошков №1-3 имеют обычный двухстадийный характер; на зависимости $S(T)$ для нанопорошка №4 (WC-1%Co) наблюдается два максимума.

Микроструктура поверхностных слоев спеченных образцов неоднородна и характеризуется значительной объемной долей аномально крупных зерен. В центральных слоях наблюдается заметная доля вытянутых зерен, средний размер которых зависит, в первую очередь, от доли кобальта (рисунок 10).

В качестве объектов исследования в работе выступили плазмохимические нанопорошки α -WC с начальными размером частиц 95 нм (порошок №4, таблица 1), в которые добавляли 0.3, 0.6 и 1вес.% Co [11]. Нумерация нанопорошков WC-Co (№1-4) соответствует увеличению концентрации кобальта в композициях. Результаты электронно-микроскопических исследований (рисунок 8) показали, что наночастицы порошков WC-Co собраны в агломераты, средний размер которых составляет ~ 2 -3 мкм. Содержание кислорода в нанопорошках WC-Co на ~ 0.16 -0.21вес.% больше, чем в исходных нанопорошках α -WC. На поверхности агломерированных частиц α -WC видны тонкие слои кобальта толщиной ~ 5 нм.

Анализ результатов РФА показывает, что в нанопорошках

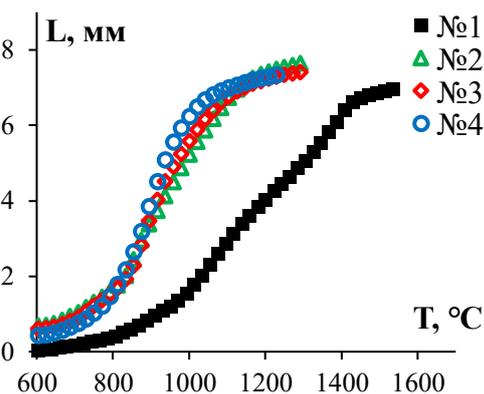


Рисунок 9 – Температурные зависимости усадки L нанопорошков WC+Co (см. таблицу 4)

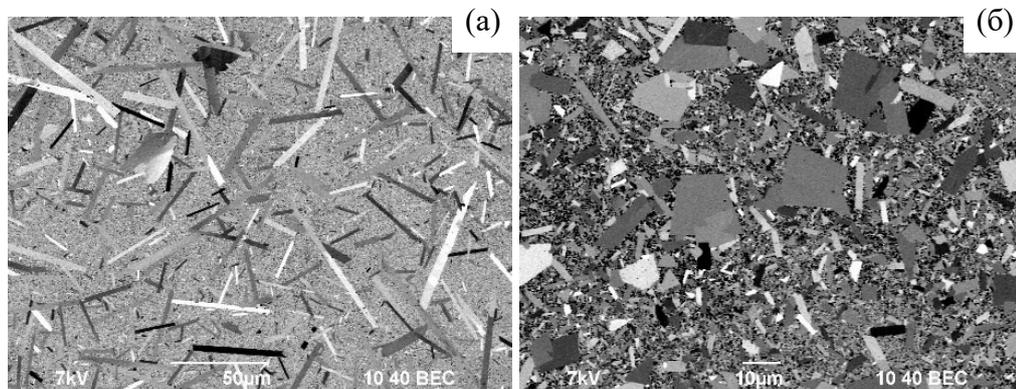


Рисунок 10 – Микроструктура центральных слоев сверхнизкокобальтовых твердых сплавов WC+0.3%Co (а) и WC+1%Co (б). ПЭМ

Таблица 4 – Характеристика нанопорошков WC-Co и изготовленных из них твердых сплавов

Номер порошка		№1 ⁽¹⁾	№2			№3			№4			
Характеристики порошков												
Начальный размер частиц α -WC (R_0), нм		~95										
РФА порошков, вес.%	α -WC	100	99.7			99.4			99			
	α -Co / β -Co	-	0.3			0.6			1			
Количество кислорода (вес.%) (± 0.005)		0.30	0.514	0.748	0.748	0.475	0.614	0.605	0.469	0.566	0.623	
Количество углерода (вес.%) (± 0.05)		6.31	6.18	6.79	7.19	6.18	6.72	7.12	6.10	6.65	7.06	
Режим ЭИПС (непрерывный нагрев в вакууме (2-5 Па) при приложении одноосной нагрузки)												
Температура спекания T_s , °C		1550	1300	1200	1200	1300	1200	1200	1250	1170	1170	
Время выдержки при T_s , мин		0										
Приложенное напряжение P , МПа		70										
Скорость нагрева V_h , °C/мин		50										
Характеристики спеченных материалов												
Плотность абсолютная, г/см ³ (± 0.05)		15.64	15.35	14.99	14.47	15.23	15.00	14.38	15.19	15.05	14.67	
Плотность относительная, % (± 0.2)		99.2	97.6	97.0	94.8	97.0	97.2	94.4	97.1	97.9	96.6	
Результаты РФА керамик, вес.%	Поверхностный слой	α -WC	96	>99.5	100	100	>99.5	100	100	>99.5	100	100
		W ₂ C	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		η -фаза	-	<0.5	-	-	<0.5	-	-	<0.5	-	-
	Центральный слой	α -WC	96.6	98.4	100	100	97.1	100	100	96.4	100	100
		W ₂ C	3.4	-	-	-	-	<0.2	<0.2	-	-	-
		η -фаза	-	1.6+	<0.2	<0.2	2.9			3.6	<0.2	<0.2
Hv, ГПа	Поверхностный слой	28.8	20.5	20.6	18.9	11.4	20.5	17.2	15.4	21.4	18.0	
	Центральный слой	29.2	20.3	21.5	19.1	11.5	20.2	19.5	15.1	21.1	19	
K _{IC} , МПа·м ^{1/2}	Поверхностный слой	4.8	7.1	9.28	10.62	⁽²⁾	9.17	9.73	8.2	8.14	8.29	
	Центральный слой	5.3	⁽²⁾	10.27	8.74	⁽²⁾	10.43	8.88	⁽²⁾	8.57	9.14	
mQ_{s2} при $m = 1/3$, кТ _m (кДж/моль)		9 (235) ⁽³⁾	11 (144) ⁽³⁾	7 (92)	8 (104)	10 (131) ⁽³⁾	8 (104)	8 (104)	9 (117) ⁽³⁾	9 (118)	9 (118)	
$Q_{s3(1)}$, кТ _m (кДж/моль) ⁽³⁾		14 (365)	20 (261)	46 (601)	42 (548)	18 (235)	23 (300)	22 (287)	15.5 (203)	25 (326)	22 (287)	
III-2 $Q_{s3(2)}$, кТ _m (кДж/моль) ⁽⁴⁾		7 (182)	8 (209)	5 (65)	4 (52)	7 (182)	5 (65)	4 (52)	6 (157)	6 (78)	5 (65)	

Примечания: ⁽¹⁾ – соответствует нанопорошку №4 в табл. 3.1

⁽²⁾ – радиальные трещины не образовывались; расчет трещиностойкости по методу Палмквиста невозможен

⁽³⁾ – пересчет [кТ_m] в [кДж/моль] проводился с учетом температуры плавления η -фазы равной $T_{m(\eta)} = 1573$ К

⁽⁴⁾ – пересчет [кТ_m] в [кДж/моль] проводился с учетом температуры плавления карбида вольфрама $T_{m(WC)} = 3143$ К.

В твердых сплавах, кроме фазы α -WC, присутствует η -фаза $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, содержание которой в центральных слоях повышается от ~ 1.6 до 3.6% при увеличении содержания кобальта от 0.3 до 1% . Содержание η -фазы в центральной части образцов оказывается в несколько раз больше, чем в поверхностных слоях (таблица 4). Отметим, что в центральных слоях образцов присутствует несколько структурных модификаций η (этта)-фазы. В сплаве $\text{W}-0.3\%\text{Co}$ присутствует $\sim 1.6\%$ η -фазы $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$, в сплавах с 0.6 и $1\%\text{Co}$ присутствуют частицы «низкотемпературной» η -фазы $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ и фазы $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, образующиеся при повышенных температурах (см. [12]).

Твердость поверхностного слоя образцов при увеличении содержания кобальта от 0.3 до 1% снижается от 20.5 до 15.4 ГПа; твердость центрального слоя незначительно отличается от твердости поверхностного слоя (таблица 4).

В п.4.2.2 описаны результаты исследования влияния добавок графита на спекание нанопорошков WC-Co. Для этого в нанопорошки WC+Co (№1-4) добавлялся коллоидный графит с помощью планетарной мельницы Fritsch-Pulverisette 6 в размольном стакане с футеровкой из твердого сплава и шарами из карбида вольфрама.

Характер зависимости $L(T)$ для нанопорошков WC-Co-C имеет обычный трехстадийный характер; добавление графита приводит к снижению температуры начала стадии III в область более низких температур и к снижению максимальной усадки.

Установлено, что введение 0.3 и 0.5% графита приводит к снижению плотности твердого сплава WC- $0.3\%\text{Co}$ до $\sim 97.0\%$ и до $\sim 94.8\%$, соответственно. Аналогичные результаты были получены для твердых сплавов с 0.6 и $1\%\text{Co}$ (таблица 4).

Результаты РФА показали, что добавление графита в состав нанопорошков WC+Co подавляет образование η -фазы в поверхностных слоях сплавов (таблица 4). Фазовый состав центральных слоев твердых сплавов с добавкой углерода более сложен. Во-первых, следует отметить, что в центральной зоне образцов с добавкой 0.3% и 0.5% графита частицы η -фазы имеют состав $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. Это достаточно неожиданный результат, поскольку традиционно фаза $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ наблюдается при более низких температурах нагрева плазмохимических нанопорошков WC+Co [12]. Во-вторых, следует отметить, что увеличение содержания графита до 0.5% не привело к полному исчезновению пиков η -фазы.

Из рисунка 11 видно, что введение графита приводит к формированию достаточно однородной мелкозернистой структуры; аномально крупные зерна отсутствуют. Поры распределены неоднородно – на рисунках видны участки беспористой структуры размером в несколько десятков микрон, которые окружены фрагментами с повышенной пористостью.

Твердость и трещиностойкость центральных слоев исследуемых образцов идентичны H_v и K_{IC} поверхностных слоев. Увеличение содержания кобальта от 0.3 до 1% не приводит к существенному снижению твердости и повышению трещиностойкости сплавов (таблица 4). При увеличении концентрации графита от 0.3 до 0.5 вес.% твердость поверхностного слоя сплава WC- $1\%\text{Co}$ снижается от 21.4 до 18 ГПа и от 21.1 до 19 ГПа в центральных слоях (таблица 4).

В п.4.3 диссертации проведен анализ результатов.

В п.4.3.1 проведен анализ влияния кобальта на кинетику ЭИПС и свойства твердых сплавов WC-Co.

Показано, что с увеличением содержания кобальта уменьшается плотность твердых сплавов WC-Co, что является следствием увеличения доли частиц η -фазы, которые имеют более низкую теоретическую плотность (14.48 г/см³ для $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$). Следует отметить, что

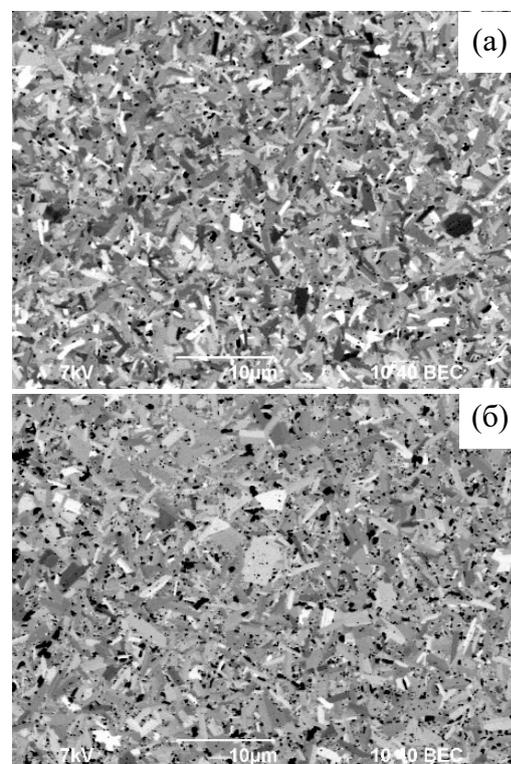


Рисунок 11 – Микроструктура центральных слоев твердых сплавов WC- $0.3\%\text{Co}$ (а) и WC- $1\%\text{Co}$ (б) с добавкой 0.5% графита. РЭМ

наблюдается различие в фазовом составе поверхностного и центрального слоев твердых сплавов. Увеличение содержания кобальта подавляет образование фазы W_2C и η -фазы. В центральных слоях частицы η -фазы присутствуют во всех твердых сплавах, в то время как поверхностные слои твердых сплавов практически не содержат частиц η -фазы. Как уже отмечалось в Главе 3, данный эффект связан с диффузией углерода из графитовой оснастки в поверхностные слои образцов при ЭИПС. Увеличение содержания углерода снижает интенсивность образования частиц η -фазы в твердых сплавах WC+Co.

Механические свойства сверхнизкокобальтовых твердых сплавов весьма высоки – в частности, твердость сплава WC-0.3%Co составляет ~ 20.5 ГПа, а трещиностойкость ~ 7.1 МПа \cdot м $^{1/2}$ (таблица 4). Это свидетельствует об эффективности совместного использования технологии ЭИПС и химико-металлургического метода нанесения ультратонких слоев металлической фазы на поверхность наночастиц карбида вольфрама.

Анализ температурных зависимостей усадки нанопорошков WC-(0.3, 0.6)%Co с помощью модели Янга-Катлера показывает, что зависимости $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ имеют двухстадийный характер с максимумом (рисунок 12а). Эффективная энергия активации ЭИПС на Стадии II (mQ_{s2}) при увеличении содержания Co уменьшается от 11 до 9 kT_m (таблица 4), что обусловлено повышенной объемной долей межфазных границ «карбид вольфрама WC – γ -фаза (Co)», через которую идет процесс диффузии атомов углерода и вольфрама. Полученные значения при $m = 1$ (см. [13]) близки к энергии активации диффузионной ползучести кобальта, лимитируемой скоростью зернограничной диффузии (ползучесть по Коблу) [14].

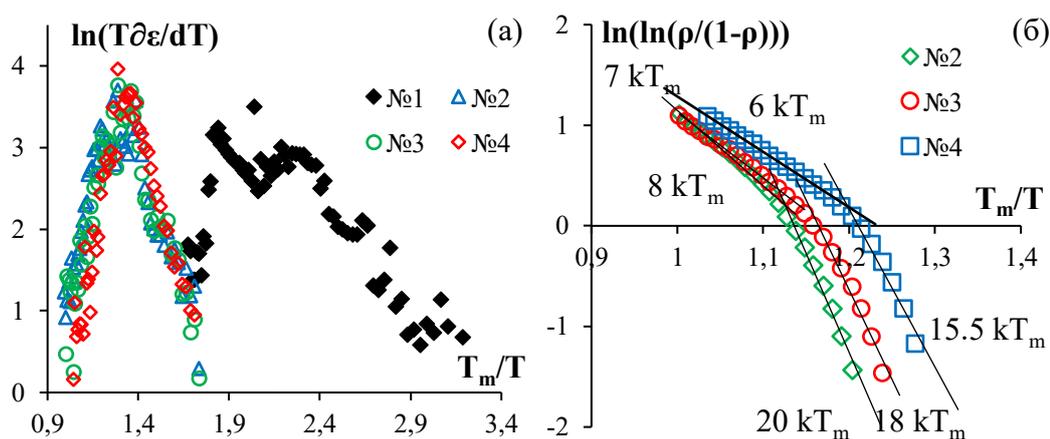


Рисунок 12 – Определение энергии активации ЭИПС на Стадии II (а) и Стадии III (б): для нанопорошков WC-Co

Зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (1 - \rho / \rho_{th}))) - T_m/T$ имеют двухстадийный характер (рисунок 12б), причем энергия активации на Стадии III-1 ($Q_{s3(1)} = 15-20 kT_m \sim 225-300$ кДж/моль при $T_{m(Co)} = 1773$ К) оказывается заметно больше, чем энергия активации спекания на финальной стадии (Стадия III-2, $Q_{s3(2)} \sim 6-8 kT_m$). С увеличением содержания кобальта от 0.3 до 1% энергия активации спекания на Стадии III-1 монотонно снижается от 20 до 15 kT_m (Рисунок 12б) и близка к энергии активации диффузионной ползучести, скорость которой лимитируется интенсивностью объемной диффузии (~ 273 кДж/моль [15]). Энергия активации спекания на Стадии III-2 слабо зависит от содержания кобальта и близка к энергии активации спекания нанопорошков чистого карбида вольфрама на Стадии III-2.

В п.4.3.2 проведен анализ влияния добавок графита на кинетику ЭИПС, фазовый состав, параметры микроструктуры и свойства твердых сплавов WC-Co.

Показано, что с увеличением содержания графита наблюдается уменьшение абсолютной и относительной плотности твердых сплавов, а также снижение интенсивности образования и роста аномально крупных зерен карбида вольфрама и к уменьшению среднего размера зерна от ~ 8 мкм до 1-2 мкм (таблица 4). Следовательно, внесение свободного углерода стабилизирует микроструктуру сверхнизкокобальтовых твердых сплавов.

При анализе уплотнения порошковых композиций было показано, что при $m = 1$ энергия активации ЭИПС нанопорошков WC-0.3%Co на стадии интенсивной усадки составляет $Q_{s2} \sim 11$ кТ_м. Энергия активации ЭИПС нанопорошков WC-0.3%Co с добавкой 0.3 и 0.5% графита, определенная по углу наклона зависимости $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ составляет ~ 7 и ~ 8 кТ_м, соответственно. Аналогичные значения энергии активации ЭИПС для Стадии II были получены для твердых сплавов с 0.6% и 1%Co (см. таблицу 4). Полученный результат позволяет сделать вывод, что интенсивность усадки на Стадии II определяется скоростью пластического течения кобальта. Влияние графита проявляется в изменении фазового состава γ -фазы – увеличения концентрации углерода в кобальте и уменьшения доли частиц η -фазы, препятствующих пластическому течению γ -фазы на основе кобальта.

Анализируя рассчитанные значения энергии активации для высокотемпературной стадии ЭИПС, можно сделать вывод, что добавление углерода увеличивает энергию активации спекания на Стадии III-1 примерно на $\sim 5-6$ кТ_м для твердых сплавов с 0.6 и 1%Co, и на ~ 20 кТ_м для твердого сплава WC-0.3%Co. Энергия активации ЭИПС на финальной стадии уплотнения (Стадия III-2) оказывается заметно ниже и с увеличением концентрации графита снижается на $\sim 2-3$ кТ_м для всех сверхнизкокобальтовых твердых сплавов. Повышенные значения энергии активации ЭИПС для Стадии III-1 для твердых сплавов с добавкой графита могут быть связаны с образованием в процессе спекания частиц η -фазы, в которых диффузия атомов углерода и вольфрама может быть затруднена (по сравнению с кобальтом).

В п.4.4 диссертации представлены выводы по Главе 4.

В главе 5 описаны результаты исследований структуры и свойств новых дисперсно-упрочненных керамик на основе карбида вольфрама.

В п.5.1 на основании анализа литературных данных, показано, что введение в состав керамик на основе карбида вольфрама легкоплавкой металлической фазы позволяет повысить их трещиностойкость и снизить температуру спекания, однако существенно ограничивает допустимую температуру применения этих сплавов и приводит к снижению твердости. Отсутствие в составе керамики легкоплавкой металлической фазы позволяет применять данные материалы при более высоких температурах, а в случае станкостроения – проводить резание при более высоких скоростях обработки. Для дальнейшего повышения механических свойств карбида вольфрама в него добавляют частицы оксидов, карбидов и нитридов [16-18]. Введение дисперсных частиц в карбид вольфрама позволяет повысить его прочность и трещиностойкость, а также дает возможность регулировать коэффициент трения, являющийся важной характеристикой износостойкости керамики. Механизмы ЭИПС таких керамик не изучены.

В п.5.2.1 описаны результаты экспериментальных исследований фазового состава, микроструктуры и механических свойств керамик состава WC-Al₂O₃-C.

На дифрактограммах порошков WC-Al₂O₃ присутствуют только пики α -WC; пиков α -Al₂O₃ не обнаружено. Установлено, что при уменьшении содержания α -Al₂O₃ до 1-3% интенсивность его пиков на дифрактограммах снижается до уровня фона.

Как видно из рисунка 13а, повышение содержания Al₂O₃ от 1 до 5% не приводит к изменению характера кривых L(T); оптимальная температура спекания порошков WC-Al₂O₃ составляет 1450°C, что на 50°C превышает температуру окончания усадки порошка WC. На зависимости S(T) для порошков WC-Al₂O₃ наблюдается два максимума скорости уплотнения при $\sim 1050^\circ\text{C}$ и $1250-1300^\circ\text{C}$ (рисунок 13а).

Плотность чистого карбида вольфрама составляет 99.35%, а увеличение содержания Al₂O₃ приводит к уменьшению относительной плотности керамик (таблица 5).

Данные РФА показывают, что в процессе ЭИПС происходит образование нежелательной фазы W₂C. Из таблицы 5 видно, что в керамиках WC-Al₂O₃ содержание частиц W₂C составляет 4.7-5.9% и слабо зависит от содержания частиц оксида алюминия. В образце чистого карбида вольфрама, спеченном в идентичных условиях из перемешанного порошка, содержание фазы W₂C составило 8.2%.

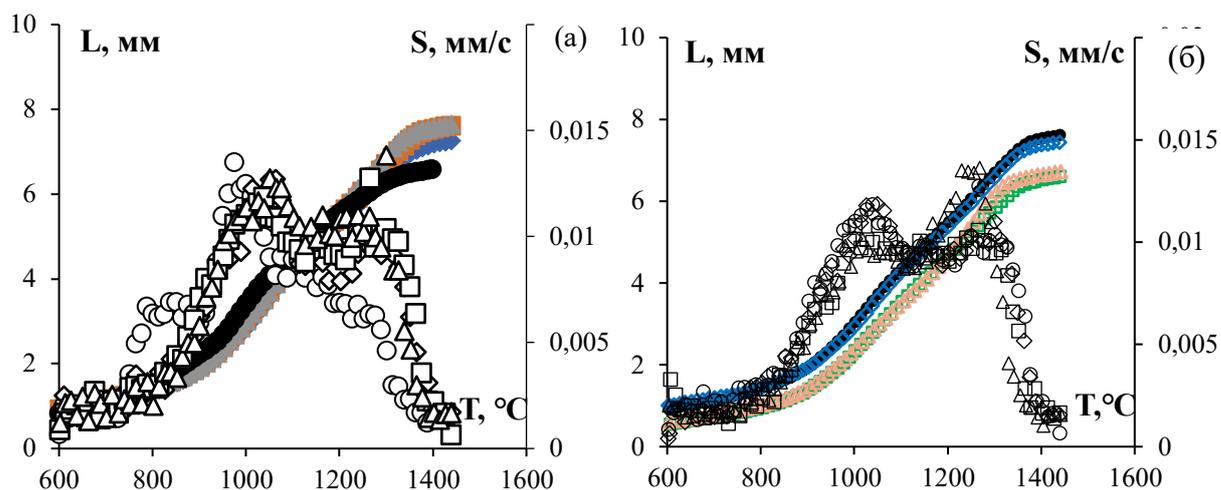


Рисунок 13 – Зависимости $L(T)$ (закрашенные маркеры) и $S(T)$ (светлые маркеры) для порошков WC с различным содержанием Al_2O_3 (а): ● – 0%, ◆ – 1%, ■ – 3%, ▲ – 5% и порошков WC-3% Al_2O_3 с различным содержанием графита (б): ● – 0%, ◆ – 0.1%, ■ – 0.2%, ▲ – 0.3%

Таблица 5 – Характеристики керамик WC- Al_2O_3 и WC-ZrO₂

Добавка, вес. %	C, %	T_2 , °C	ρ/ρ_{th} , % ($\pm 0.05\%$)	d, мкм	W ₂ C, %	H_v , ГПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	Энергия активации ЭИПС	
								Q_{sII} , кТ _m (кДж/моль)	Q_{sIII} , кТ _m (кДж/моль)
Керамики WC- Al_2O_3									
0	0	1400	99.35	0.2	8.2	27.5	4.8	9.0 (228)	8.0 (203)
1	0	1450	95.4	0.2-	4.7	25.3	4.6	8.7 (221)	8.6 (218)
3			98.1	0.3	5.9	26.5	4.9	9.3 (236)	9.0 (228)
5			96.9	4.8	24.1	4.9	9.9 (251)	7.5 (190)	
1	0.2	1450	94.4	0.2-	4.7	27.5	4.3	10.0 (254)	8.7 (221)
	0.4		97.4	0.3	0.9	28.0	3.8	10.5 (266)	8.3 (211)
3	0.1	1450	96.8	0.2-	4.6	26.0	3.9	10.0 (254)	8.7 (221)
	0.2		98.3	0.3	2.6	26.1	4.1	10.5 (266)	8.3 (211)
	0.3		97.8	0.6	24.5	4.9	10.5 (266)	7.0 (177)	
5	0.2	1450	92.8	0.2-	4.5	26.4	5.2	10.0 (254)	8.7 (221)
	0.4		97.1	0.3	0.8	26.1	4.9	10.5 (266)	8.3 (211)
Керамики WC-ZrO ₂									
0	-	1400	99.35	0.2	8.2	27.5	4.8	9.0 (228)	8.0 (203)
1	-	1450	98.98	0.2-	2.8	28.5	4.7	9.3 (236)	8.5 (216)
3	-		99.99	0.3	3.4	26.7	4.9	8.4 (213)	8.8 (223)
5	-		99.57	4.5	25.6	4.4	8.4 (213)	8.3 (211)	

Из рисунка 14 видно, что в керамиках WC- Al_2O_3 наблюдается заметное число черных областей, размер которых (~0.2-0.5 мкм) сопоставим с размером частиц Al_2O_3 . Количество и размер черных областей увеличивается с повышением содержания оксида алюминия. Частицы Al_2O_3 не оказывают существенного влияния на рост зерен карбида вольфрама; средний размер зерен WC составляет ~100 нм.

Для уменьшения интенсивности образования частиц W_2C в керамики WC- Al_2O_3 добавляли графит. Из рисунка 13б видно, что характер зависимостей $L(T)$ и $S(T)$ порошков WC- Al_2O_3 -C не изменяется с добавлением графита. Из таблицы 5 видно, что добавка графита

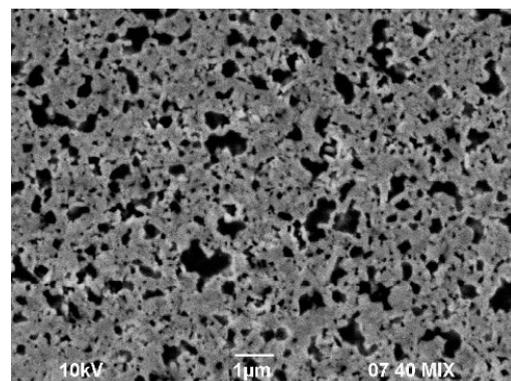


Рисунок 14 – Микроструктура керамики WC-5% Al_2O_3 . РЭМ

приводит к уменьшению содержания фазы W_2C в керамиках и увеличению относительной плотности керамики. В керамиках наблюдается гомогенное распределение субмикронных частиц Al_2O_3 в УМЗ матрице карбида вольфрама со средним размером зёрен ~ 0.1 мкм, что позволяет обеспечить высокую твердость и трещиностойкость керамик WC- Al_2O_3 -C (таблица 5). Максимальная твердость ($H_v \sim 28$ ГПа) достигнута в керамике WC-1% Al_2O_3 -0.4%С (при $K_{IC} = 3.8$ МПа·м^{1/2} и $\rho/\rho_{th} = 97.4\%$), а максимальная трещиностойкость ($K_{IC} = 5.2$ МПа·м^{1/2}) – в керамике WC-5% Al_2O_3 -0.2%С (при $H_v = 26.4$ ГПа и $\rho/\rho_{th} = 92.8\%$).

В п.5.2.2 описаны результаты исследования влияния добавок оксида циркония ZrO_2 на кинетику ЭИПС и свойства керамик на основе карбида вольфрама.

Установлено, что после перемешивания в планетарной мельнице порошков WC и ZrO_2 наблюдается эффект расслоения, который характеризуется быстрым, после остановки перемешивания, расслоением более тяжелых частиц WC от частиц ZrO_2 , которые всплывали вверх суспензии, агломерируясь на ее поверхности, в то время как WC оседали на дне размольного стакана. Изменение вязкости суспензии за счет варьирования объема спирта в составе суспензий не позволяет полностью устранить эффект расслоения порошков. В порошках WC-1% ZrO_2 и WC-3% ZrO_2 методом РФА обнаружена только фаза α -WC, в порошках WC-5% ZrO_2 присутствует 97.8% α -WC и 2.2% t- ZrO_2 . Пониженное количество t- ZrO_2 по сравнению с расчетным (5%) обусловлено эффектом расслоения, который не позволил зафиксировать в порошках WC- ZrO_2 необходимое содержание t- ZrO_2 .

Добавка ZrO_2 не оказывает существенного влияния на вид зависимостей L(T) и S(T): оптимальная температура спекания порошков WC- ZrO_2 составила 1450°C, в то время как интенсивная усадка нанопорошка WC завершалась при 1400 °C. Характеристики керамик представлены в таблице 5. Плотность керамик WC- ZrO_2 достаточно высока (98.98-99.99%) и практически не зависит от содержания ZrO_2 .

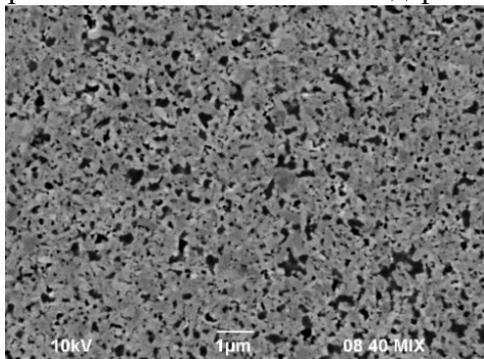


Рисунок 15 – Микроструктура керамики WC-5% ZrO_2 . РЭМ

Методом РФА в керамиках WC- ZrO_2 обнаружены фазы α -WC, W_2C и t- ZrO_2 . С увеличением содержания ZrO_2 от 1 до 5% наблюдается повышение количества W_2C от 2.8 до 4.5%. Керамики характеризуются равномерным распределением субмикронных частиц ZrO_2 темного цвета (рисунок 15). В керамике WC-5% ZrO_2 частицы ZrO_2 агломерируются и образуют участки, обогащенные t- ZrO_2 . Средний размер зерен WC не зависит от количества частиц ZrO_2 и составляет ~ 100 нм для всех керамик.

Повышение содержания t- ZrO_2 от 1 до 5% приводит к снижению твердости керамик от 28.5 до 25.6 ГПа без изменения трещиностойкости (4.4-4.9 МПа·м^{1/2}) (таблица

5). Пониженная твердость и трещиностойкость керамик WC + ZrO_2 по сравнению с чистым карбидом вольфрама обусловлены повышенным содержанием фазы W_2C , а также неравномерным распределением частиц ZrO_2 в объеме образцов.

В п.5.2.2 описаны результаты исследования влияния добавок частиц SiC на кинетику ЭИПС и свойства керамик на основе карбида вольфрама.

На дифрактограммах порошков WC+ β -SiC присутствуют пики, соответствующие только фазе α -WC. Пиков, соответствующих β -SiC, не обнаружено. При небольшом содержании β -SiC интенсивность его пиков на дифрактограммах снижается до уровня фона.

Кривые L(T) для керамик WC-SiC имеют классический трехстадийный характер. Повышение содержания SiC от 1 до 5% не приводит к изменению характера зависимостей L(T); оптимальная температура спекания порошков WC-SiC-0.3%С составляет 1350°C, что на 150 °C меньше температуры окончания усадки нанопорошка WC. Керамики WC-SiC имеют высокую относительную плотность; увеличение содержания SiC до 5% приводит к уменьшению плотности керамик до 95.1%. Увеличение времени изотермической выдержки приводит к повышению плотности керамик, причем в керамиках с повышенным содержанием частиц карбида кремния этот эффект выражен более заметно.

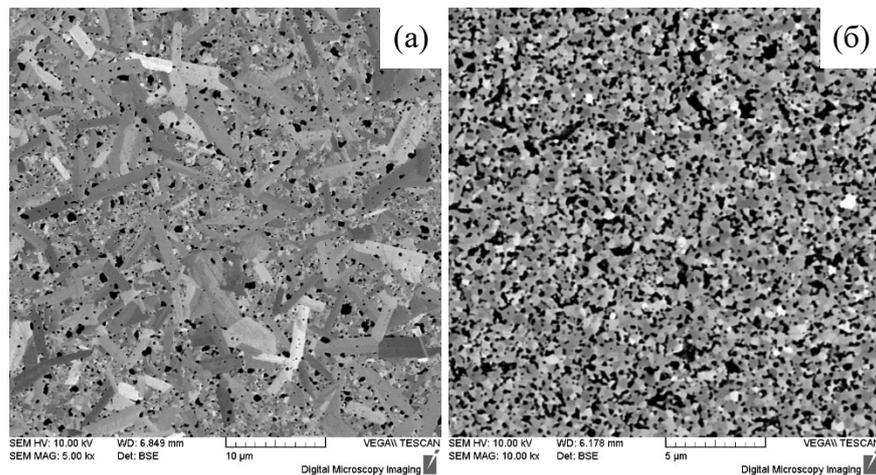


Рисунок 16 – Микроструктура керамик WC-0.3%С с добавкой 1% (а) и 5% SiC (б). ЭИПС с выдержкой в 0 мин при температуре 1350°C. РЭМ

Результаты исследований микроструктуры керамик WC-SiC-0.3%С (рисунок 16) показали, что агломерированные частицы SiC имеют вид черных областей. В керамике WC-1%SiC-0.3%С наблюдаются anomalно крупные зерна. Увеличение содержания SiC до 3 и 5% приводит к уменьшению доли anomalно крупных зерен, но к увеличению среднего размера зерен матрицы WC до 0.5 мкм. Увеличение времени выдержки (t_s) при 1350°C приводит к росту зерен в керамиках с добавкой 1%SiC, а также к появлению anomalно крупных зерен, которые растут в кристаллографически-приоритетных направлениях. Увеличение времени изотермической выдержки t_s для керамик с добавкой 3 и 5%SiC не приводит к появлению anomalно крупных зерен, но наблюдается достаточно заметное увеличение среднего размера зерен матрицы. На дифрактограммах керамик WC-SiC-0.3%С не наблюдается пиков фазы W_2C , а также отсутствуют пики, соответствующие Si-содержащим фазам.

Керамики WC-SiC имеют достаточно высокие механические свойства. УМЗ керамика WC-1%SiC-0.3%С обладает твердостью 19.1 ГПа, трещиностойкостью 5.2 МПа·м^{1/2} и относительной плотностью 97.4%. Увеличение доли частиц SiC до 3 и 5% не приводит к заметному повышению твердости, но способствует незначительному снижению трещиностойкости.

В п.5.3 проведен анализ влияния частиц оксидов и карбидов на кинетику ЭИПС керамик на основе WC.

Для порошков WC-Al₂O₃ зависимости $\ln(T \cdot d\varepsilon/dT) - T_m/T$ имеют обычный двухстадийный характер (рисунок 17а). Значение эффективной энергии активации ЭИПС керамик WC-Al₂O₃ на Стадии II составляет $mQ_{sII} \sim 3-3.5 kT_m$ (таблица 5). При $m = 1/3$ энергия активации ЭИПС составляет 9-10 kT_m , что соответствует энергии активации зернограницной диффузии углерода в WC.

Анализ кривых спекания керамик WC-ZrO₂ с использованием модели Янга-Катлера показывает, что при увеличении содержания ZrO₂ энергия активации ЭИПС уменьшается от 9.3 до 8.4 kT_m (от

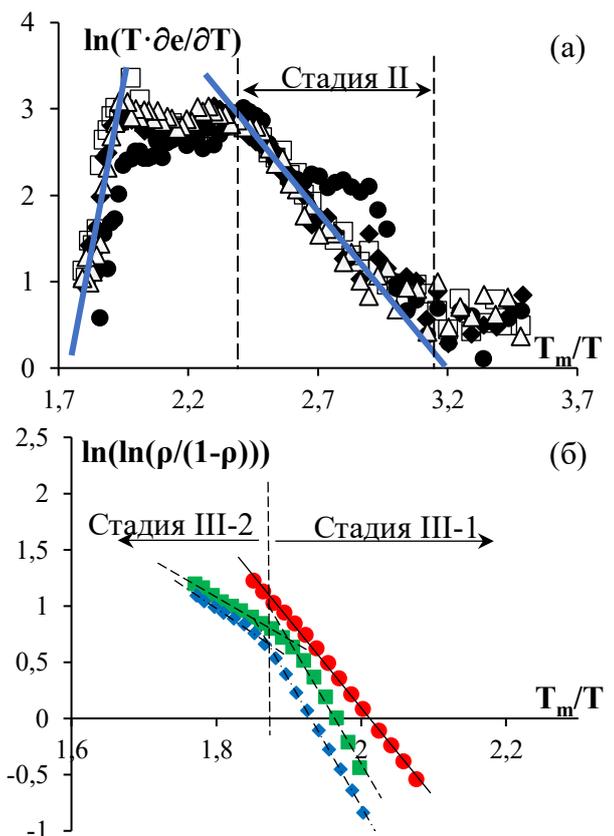


Рисунок 17 – Температурные зависимости усадки порошков WC-Al₂O₃ в координатах $\ln(T \cdot d\varepsilon/dT) - T_m/T$ (а) и $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(1-\rho/\rho_{th}))) - T_m/T$ (б). Расчет энергии активации ЭИПС для Стадии II (а) и III (б). Содержание Al₂O₃: ● – 0%, ◆ – 1%, ■ – 3%, ▲ – 5%

236 до 213 кДж/моль). Указанные значения Q_{sII} также близки к энергии активации зернограничной диффузии углерода в карбиде вольфрама. Следовательно, доминирующим механизмом, определяющим интенсивность уплотнения нанопорошков WC-ZrO₂ на второй стадии ЭИПС, также как и для порошков WC-Al₂O₃, является зернограничная диффузия.

Эффективная энергия активации спекания керамик WC-SiC на Стадии II ЭИПС составляет $mQ_{s2} \sim 2.0-2.2$ кТ_м. При $m = 1/3$ величина энергии активации ЭИПС составляет $Q_{s2} = 6.0-6.6$ кТ_м (152-167 кДж/моль). Таким образом, энергия активации ЭИПС керамик WC-SiC оказывается меньше энергии активации зернограничной диффузии углерода в монокарбиде вольфрама.

Из рисунка 17б видно, что введение в нанопорошок WC частиц Al₂O₃ приводит к смещению зависимостей $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (1 - \rho / \rho_{th})) - T_m / T)$ в сторону больших температур, однако угол наклона и монотонность зависимостей не изменяется с увеличением содержания Al₂O₃. Энергия активации Стадии III ЭИПС керамик WC-Al₂O₃ составляет 8-9 кТ_м (203-230 кДж/моль). Введение графита в состав нанопорошков WC-3%Al₂O₃ приводит к появлению двухстадийного характера зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (1 - \rho / \rho_{th})) - T_m / T)$. Величина энергии активации ЭИПС для керамики WC-3%Al-0.3%C составляет 7 кТ_м. Снижение энергии активации ЭИПС на Стадия III-2 обусловлено уменьшением содержания фазы W₂C и отсутствием аномального роста зерен.

Аналогичный результат был получен при анализе кривых спекания на Стадии III керамик WC-ZrO₂. Энергия активации ЭИПС керамик WC-ZrO₂ на Стадии III составляет ~8.3-8.8 кТ_м (211-223 кДж/моль). Влияние частиц ZrO₂ проявляется в замедлении процесса спекания порошков карбида вольфрама.

Для керамик WC-SiC на Стадии III наблюдается двухстадийный характер зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho / \rho_{th} / (1 - \rho / \rho_{th})) - T_m / T)$. Энергия активации ЭИПС керамик WC-SiC на Стадии III-1, в области «низких» температур нагрева, составляет $Q_{s3(1)} \sim 10-13$ кТ_м, что близко к энергии активации объемной диффузии углерода в карбиде вольфрама. В области более высоких температур, на завершающей стадии спекания, энергия активации ЭИПС уменьшается до $Q_{s3(2)} \sim 5-6$ кТ_м. Снижение энергии активации ЭИПС на заключительной высокотемпературной стадии нагрева (Стадия III-2) обусловлено уменьшением содержания фазы W₂C и снижением интенсивности аномального роста зерен.

В п.5.4 диссертации представлены выводы по Главе 5.

В **приложении А** описаны результаты высокотемпературных испытаний на ползучесть УМЗ керамик из чистого карбида вольфрама.

Изделия из карбида вольфрама применяются при повышенных температурах эксплуатации, что обуславливает актуальность задачи изучения механизмов их высокотемпературной деформации. Механизмы высокотемпературной деформации твердых сплавов на основе карбида вольфрама подробно изучены, но имеющиеся данные по чистому карбиду вольфрама единичны и имеют неоднозначный характер.

В качестве объектов исследования выступали образцы керамик с различным размером зерна, изготовленные методом ЭИПС из промышленных порошков №1, 2 и плазмохимического нанопорошка №4 (см. Главу 3). Высокотемпературная деформация образцов производилась с помощью установки Dr. Sinter model SPS-625. Для испытаний на ползучесть образцы диаметром 12 мм помещались в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 20 мм.

Испытания на ползучесть проводились в двух режимах.

Для проведения испытаний методом изотермической выдержки при различных температурах (Режим 1), образцы керамик нагревались со скоростью 25°C/мин до заданной температуры ($T_{h1} = 1300, 1325, 1350, 1375^\circ\text{C}$), после чего осуществлялась изотермическая выдержка длительностью 30 мин при каждой температуре T_{h1} при постоянном приложенном одноосном напряжении 70 МПа (рисунок А1а, в). Выбранные температуры соответствовали стадии интенсивной усадки порошков. Испытания по Режиму 1 использовались для определения энергии активации ползучести Q_{cr} .

Испытания методом «скачков напряжений» проводились в режиме изотермической выдержки при температуре $T_{h2} = 1325^\circ\text{C}$ (Режим 2), при котором варьировалась величина приложенного напряжения (рисунок А1б). В процессе эксперимента увеличивалось приложенное

к образцу напряжение (50, 70, 90 МПа), после чего образец выдерживался при данном напряжении в течение 15 мин. В процессе эксперимента фиксировалась зависимость эффективной усадки и скорости усадки от величины приложенного напряжения при данной температуре (рис. А1б). Испытания по Режиму 2 использовались для определения величины коэффициента n в уравнении ползучести.

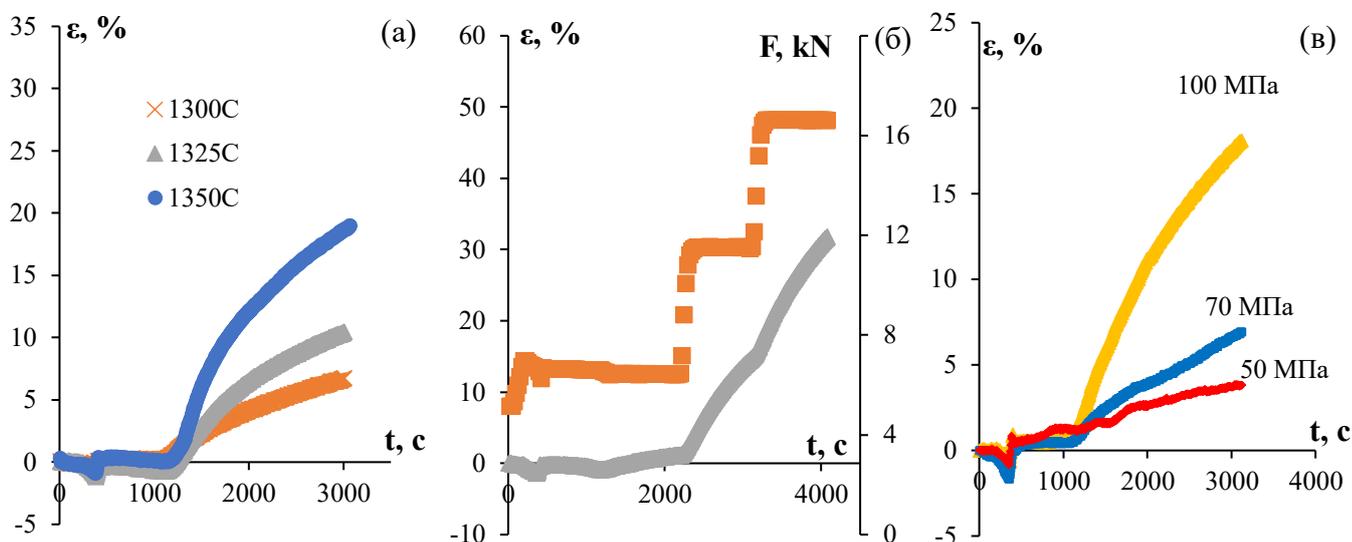


Рисунок А1 – Типичные зависимости деформации от времени выдержки t при испытании в режиме изотермической выдержки (а, в) и в режиме «скачков напряжений» (б)

Для учета вклада термического расширения пресс-формы проводился эксперимент по нагреву пустых пресс-форм. Истинная величина усадки (L) определялась путем вычитания теплового расширения пресс-формы из экспериментально измеренной эффективной величины $L_{\text{eff}}(T, t)$. Корректность расчета истинной усадки верифицировали путем измерения высоты образцов после испытаний на ползучесть (рисунок А2).

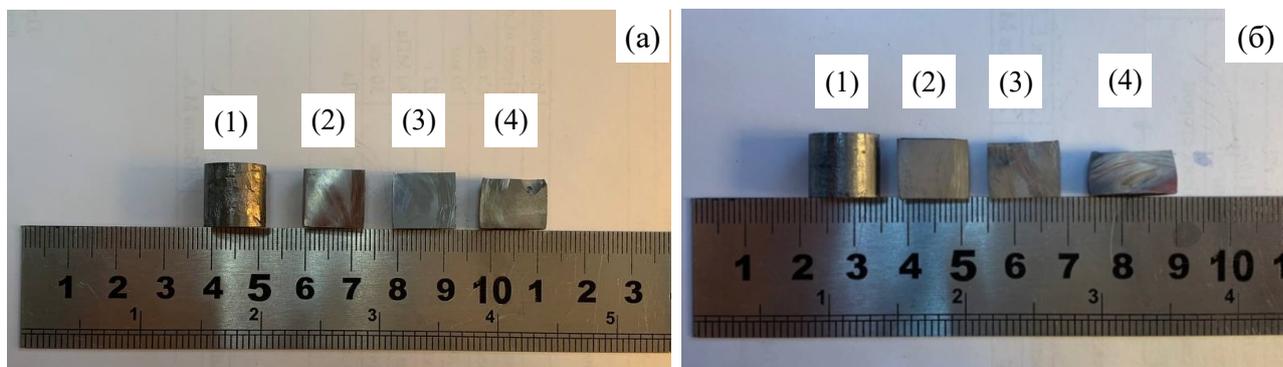


Рисунок А2 – Фотографии образцов керамик №1 (а) и №4 (б) после изотермической 30-минутной выдержки при напряжении 70 МПа при различных температурах: (1) исходный образец, (2) 1300 °С, (3) 1325 °С, (4) 1350 °С

Из рисунка А2 видно, что образцы в процессе испытаний на ползучесть пластически деформировались без разрушения. Зависимость степени деформации ϵ_{max} от температуры испытания в полулогарифмических координатах $\ln(\epsilon_{\text{max}}) - T_m/T$ с хорошей точностью может быть аппроксимирована прямой линией (рисунок А3). Коэффициент достоверности линейной аппроксимации для зависимости $\ln(\epsilon_{\text{max}}) - T_m/T$ превышает $R^2 > 0.96$. При уменьшении среднего размера зерен наблюдается увеличение деформации испытываемых образцов. Так, для образцов керамик №1, 2 и 3 с размером зерна 3, 1 и 0.15 мкм, соответственно, величина деформации ϵ_{max} после 30-минутной выдержки при напряжении 70 МПа составила 12, 31.8 и 49%, соответственно.

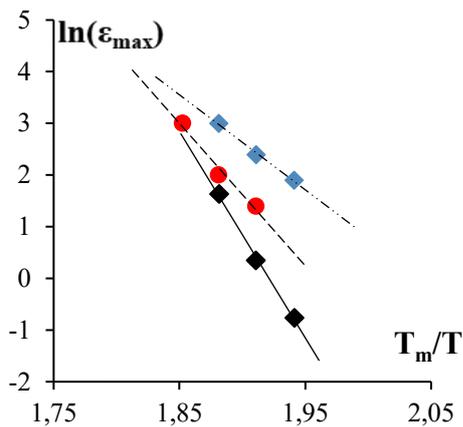


Рисунок А3 – Зависимости степени деформации образцов от температуры изотермической выдержки при напряжении 70 МПа. Анализ результатов испытаний по Режиму 1

Деформация при повышенной температуре не приводит к изменению формы и размеров зерен WC, которые после испытаний на ползучесть сохраняют свою правильную форму. Средний размер зерна в центральной части образцов соответствует среднему размеру зерен на краю образца, а средний размер и объемная доля пор в образцах после испытаний на ползучесть соответствуют аналогичным параметрам для образцов в исходном состоянии (до испытания на ползучесть). Таким образом, в карбиде вольфрама не наблюдается заметного пластического роста пор при испытаниях на ползучесть.

Механизм ползучести в режиме изотермической выдержки определялся в соответствии с процедурой, описанной в [19]. По углу наклона зависимости усадки от времени выдержки на стадии стационарного течения (рисунок А1а) в линейном приближении определялась скорость усадки ($\Delta L/\Delta t$), пропорциональная скорости ползучести ($\dot{\epsilon}$). В

соответствии с уравнением степенной ползучести (см. формулу (2)), эффективная энергия активации ползучести Q_{eff} может быть определена по углу наклона зависимости $\ln(\dot{\epsilon}) - T_m/T$, а величина коэффициента n – по углу наклона зависимости $\ln(\dot{\epsilon}) - \sigma/G$:

$$\dot{\epsilon} = A D_{eff} (Gb/kT) (\sigma/G)^n, D_{eff} = D_0 \exp(-Q_{eff}/kT), \quad (2)$$

где A – безразмерный коэффициент; D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии, b – вектор Бюргера, G – модуль сдвига ($G = 275$ ГПа), σ – величина приложенного напряжения.

Анализ результатов испытаний показывает, что УМЗ керамика №4 с размером зерна ~ 0.15 мкм имеет энергию активации ползучести ~ 31 кТ_м (~ 790 кДж/моль), в то время как образцы мелкозернистых керамик №1 ($d \sim 1$ мкм) и №2 ($d \sim 3$ мкм) имеют энергию активации ~ 15 кТ_м (380 кДж/моль) и 22 (560 кДж/моль), соответственно. Отметим, что значения энергий активации ползучести для УМЗ керамик оказываются выше, чем энергия активации объемной диффузии углерода ¹⁴C в кристаллической решетке карбида вольфрама.

Величина коэффициента n уменьшается от 3-3.7 до 2.4 при увеличении среднего размера зерна керамики. Точность определения величины n составляла $\pm 0.3-0.5$. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что ползучесть керамик WC в данных условиях контролируется процессом скольжения решеточных дислокаций в поле равномерно распределенных препятствий (см. [19]).

Выводы по диссертации

1. Изучены особенности высокоскоростного электроимпульсного спекания УМЗ керамик на основе карбида вольфрама.

Показано, что процесс спекания нанопорошков карбида вольфрама можно представить в виде последовательной смены следующих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) → спекание частиц за счет зернограничной диффузии (Стадия II) → спекание за счет диффузии в кристаллической решетке (Стадия III-1) → спекание в условиях интенсивного роста зерен с низкой энергией активации диффузии (Стадия III-2).

Показано, что повышенное содержание кислорода и пониженное содержание углерода в нанопорошках WC приводит к аномальному росту зерен, образованию частиц вольфрама и W₂C. Низкие значения эффективной энергии активации спекания на стадии интенсивного уплотнения обусловлены наличием нанотолщинных слоев оксидов WO_x на поверхности наночастиц WC. Стадийность уплотнения нанопорошков с повышенным содержанием оксидов контролируется скоростью припекания частиц вольфрама с их одновременной трансформацией в частицы W₂C, а затем, на стадии высокотемпературного спекания, процессом пластического течения частиц W₂C в присутствии частиц вольфрама.

2. Изучены механизмы высокоскоростного электроимпульсного спекания УМЗ сверхнизкокобальтовых твердых сплавов на основе карбида вольфрама, в которых содержание кобальта варьируется от 0.3 до 1 вес. %.

Показано, что в процессе спекания нанопорошков WC-Co происходит последовательная смена следующих механизмов уплотнения: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) → спекание частиц WC-Co за счет диффузионной ползучести кобальта по Коблу, интенсивность которой определяется скоростью зернограничной диффузии (Стадия II) → спекание за счет диффузионной ползучести, скорость которой лимитируется скоростью объемной диффузии в кобальте (Стадия III-1) → спекание частиц карбида вольфрама по межзеренным границам WC/WC в условиях интенсивного роста зерен (Стадия III-2).

3. Показано, что добавление 1-5 вес. % частиц оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2) и карбидов (SiC) не оказывает заметного влияния на стадийность процессов ЭИПС; последовательность стадий уплотнения нанопорошков WC с добавками частиц оксидов и карбидов аналогична последовательности стадий при ЭИПС нанопорошков чистого карбида вольфрама.

Установлено, что кинетика уплотнения нанопорошков карбида вольфрама с добавками частиц Al_2O_3 и ZrO_2 контролируется зернограничной диффузией углерода в WC. Кинетика уплотнения нанопорошков WC-SiC носит трехстадийный характер; кинетика спекания порошков на Стадии II («средние температуры») и Стадии III («высокие температуры») контролируются зернограничной и объемной диффузией углерода в WC, соответственно.

4. Показано, введение графита в состав нанопорошков WC приводит к снижению интенсивности образования фазы W_2C , уменьшению оптимальной температуры спекания (снижению энергии активации ЭИПС) и к повышению механических свойств керамик. При ЭИПС нанопорошков карбида вольфрама оптимальным является добавление 0.3% графита. В карбиде вольфрама с повышенным содержанием углерода (0.5%) наблюдается аномальный рост зерен, который приводит к заметному снижению механических характеристик керамик.

Добавление графита в состав сверхнизкокобальтовых твердых сплавов приводит к формированию мелкозернистой структуры (подавлению аномального роста зерен), снижению интенсивности образования η -фазы и, как следствие, к снижению энергии активации ЭИПС.

5. С использованием технологии ЭИПС изготовлены образцы УМЗ керамик и сверхнизкокобальтовых твердых сплавов с повышенными механическими свойствами.

Керамики, спеченные из нанопорошков чистого карбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода, имеют высокую относительную плотность, УМЗ микроструктуру (размер зерна менее 0.3 мкм), высокую твердость (более 30 ГПа) и повышенную трещиностойкость ($5.1-5.5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Хорошее сочетание высокой твердости и трещиностойкости достигнуто при спекании нанопорошков с начальным содержанием углерода 6.08%, кислорода 1.32% и малым (менее 1%) содержанием частиц W_2C – полученные образцы имеют высокую плотность (98.28%), УМЗ микроструктуру (средний размер зерна 0.23 мкм), повышенную твердость ($H_v = 30.5 \text{ ГПа}$) и трещиностойкость ($\sim 6.5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$).

Сверхнизкокобальтовые твердые сплавы обладают однородной мелкозернистой микроструктурой (средний размер зерна $\sim 1-2 \text{ мкм}$), повышенной плотностью (не менее 98%) и повышенными механическими свойствами. Твердый сплав WC-0.6%Co-0.3%C имеет твердость $H_v = 20.2-20.5 \text{ ГПа}$ при коэффициенте трещиностойкости $K_{IC} = 9.2-10.4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Керамики WC- Al_2O_3 -0.4%C, WC- ZrO_2 и WC-SiC-0.3%C обладают высокой относительной плотностью ($\sim 96-99\%$) и хорошей твердостью $H_v \sim 20-25 \text{ ГПа}$ при $K_{IC} \sim 5-6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Список цитируемой литературы

1. Fang, Z. Z., Cemented tungsten carbide hardmetal - an introduction / Z. Z. Fang, M. C. Koopman, H. T. Wang / под.ред. V.K. Sarin. - Elsevier, Oxford: Comprehensive Hard Materials. – 2014. – С.123-137.
2. Курлов, А. С. Физика и химия карбидов вольфрама / А. С. Курлов, А. И. Гусев. – М.: Физматлит, 2013. – 272 с.

3. Tokita, M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization / Tokita M. // *Ceramics*. – 2021. – V. 4. – P. 160-198.
4. Chuvil'deev, V. N. Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis / V. N. Chuvil'deev, Yu. V. Blagoveshchenskiy, A. V. Nokhrin, M. S. Boldin, N. V. Sakharov, N. V. Isaeva, S. V. Shotin, O. A. Belkin, A. A. Popov, E. S. Smirnova, E. A. Lantsev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 708. – P. 547-561.
5. Панов, В. С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В. С. Панов, А. М. Чувиллин. – М.: МИСИС, 2001. – 428 с.
6. Young, W. S. Initial sintering with constant rates of heating / W. S. Young, I. B. Cutler // *Journal of American Ceramic Society*. – 1970. – V. 53. – Iss. 12. – P. 659-663.
7. Buhsmer, C. P. Carbon self-diffusion in tungsten carbide / C. P. Buhsmer, P. H. Crayton // *Journal of Materials Science*. – 1971. – V. 6. – P. 981-988.
8. Чувильдеев, В. Н. Сравнительное исследование горячего прессования и искрового плазменного спекания порошков $Al_2O_3-ZrO_2-Ti(C,N)$ / В. Н. Чувильдеев, М. С. Болдин, Я. Г. Дятлова, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян // *Неорганические материалы*. – 2015. – Т. 51. – №. 9. – С. 1128-1134.
9. Lay, S. High temperature creep of pure tungsten carbide and WC-Co alloys with low cobalt volumic ratios / S. Lay, F. Osterstock // *Materials Science Research*. – 1984. – V. 18. – P. 463-471.
10. Erdelyi, G. Dislocation and grain boundary diffusion in non-metallic system. In book “Diffusion in Non-Metallic Solids (Part 1)” Chapter 11 // G. Erdelyi, D. L. Beke // *London-Bornstein. – Group III Condensed Mater.* – 1999. – V. 33B1. – P. 1-48.
11. Исаева, Н. В. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы / Н. В. Исаева, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Благовещенская, Ю. И. Мельник, А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, А. Г. Асташов // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2013. – №.3. – С. 7-14.
12. Курлов, А. С. Влияние размера наночастиц на температуру спекания, плотность и микротвердость сплавов WC-Co (8 мас.%) / А. С. Курлов, А. А. Ремпель // *Неорганические материалы*. – 2009. – т. 45. – №. 4. – С. 428-433.
13. Ланцев, Е. А. Исследование кинетики электроимпульсного плазменного спекания ультрамелкозернистых твердых сплавов WC-10% Co / Е. А. Ланцев, В. Н. Чувильдеев, А. В. Нохрин, М. С. Болдин, Ю. В. Цветков, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева, П. В. Андреев, К. Е. Сметанина // *Физика и химия обработки материалов*. – 2019. – №. 6. – С. 36-51.
14. Sargent, P. M. A deformation map for cobalt / P. M. Sargent, G. Malakondaiah, M. F. Ashby // *Scripta Metallurgica*. – 1983. – V. 17. – Iss. 5. – P. 625-29.
15. Sritharan, T. The creep of Beta-Cobalt at low stresses / T. Sritharan, H. Jones // *Acta Metallurgica*. – 1979. – V. 27. – Iss. 7. – P.1293-1300.
16. Zheng, D. ZrO_2 (3Y) toughened WC composites prepared by spark plasma sintering / D. Zheng, X. Li, Y. Li, Sh. Qu, Ch. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 572. – P.62-67.
17. Zhang, X. Preparation, mechanical and tribological properties of WC- Al_2O_3 composite doped with graphene platelets / X. Zhang, S. Zhu, T. Shi, H. Ding, Yu. Bai, Ping Di a b, Y. Luo. Preparation, mechanical and tribological properties of WC- Al_2O_3 composite doped with graphene platelets // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – Iss. 8. – P. 10457-10468.
18. Su, Q. Effect of the additive VC on tribological properties of WC- Al_2O_3 composites / Q. Su, S. Zhu, H. Ding, Yu. Bai, P. Di // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2018. – V. 75. – P. 111-117.
19. Фрост, Г. Дж. Карты механизмов деформации / Г. Дж. Фрост, М. Ф. Эшби. - Челябинск : Металлургия. – 1989. – 328 с.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

[A1] Ланцев, Е. А. Исследование особенностей высокоскоростного спекания плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода / Е. А. Ланцев, Н. В. Малехонова, Ю. В. Цветков, Ю. В. Благовещенский, В. Н. Чувильдеев, А. В. Нохрин, М. С. Болдин, П. В. Андреев, К. Е. Сметанина, Н. В. Исаева // Физика и химия обработки материалов. – 2020. – Т. 6. – С. 23-39.

[A2] Ланцев, Е. А. Исследование особенностей высокоскоростного спекания мелкозернистых сверхнизкокобальтовых твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Часть I. Керамики на основе карбида вольфрама / Е. А. Ланцев, Н. В. Малехонова, В. Н. Чувильдеев, А. В. Нохрин, Ю. В. Цветков, Ю. В. Благовещенский, М. С. Болдин, П. В. Андреев, К. Е. Сметанина, Н. В. Исаева // Физика и химия обработки материалов. – 2021. – Т. 6. – С. 35-53.

[A3] Ланцев, Е. А. Исследование особенностей высокоскоростного спекания мелкозернистых сверхнизкокобальтовых твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Часть II. Твердые сплавы WC-(0,3-1) масс.%Co / Е. А. Ланцев, Н. В. Малехонова, В. Н. Чувильдеев, А. В. Нохрин, Ю. В. Цветков, Ю. В. Благовещенский, М. С. Болдин, П. В. Андреев, К. Е. Сметанина, Н. В. Исаева // Физика и химия обработки материалов. – 2022. – Т. 1. – С. 24-44.

[A4] Ланцев, Е. А. Исследование особенностей высокоскоростного спекания плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода / Е. А. Ланцев, Н. В. Малехонова, В. Н. Чувильдеев, А. В. Нохрин, Ю. В. Цветков, Ю. В. Благовещенский, М. С. Болдин, П. В. Андреев, К. Е. Сметанина, Н. В. Исаева // Физика и химия обработки материалов. – 2020. – Т. 6. – С. 23-39.

[A5] Ланцев, Е. А. Исследование кинетики электроимпульсного плазменного спекания ультрамелкозернистых твердых сплавов WC-10%Co / Е. А. Ланцев, В. Н. Чувильдеев, А. В. Нохрин, М. С. Болдин, Ю. В. Цветков, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева, П. В. Андреев, К. Е. Сметанина // Физика и химия обработки материалов. – 2019. – №. 6. – С. 36-51.

[A6] Ланцев, Е. А. Исследование особенностей высокотемпературной деформации керамик из чистого карбида вольфрама с различным размером зерна / Е. А. Ланцев, А. В. Нохрин, В. Н. Чувильдеев, М. С. Болдин, Ю. В. Благовещенский, П. В. Андреев, А. А. Мурашов, К. Е. Сметанина, Н. В. Исаева, А. В. Терентьев // Перспективные материалы. – 2022. – №. 4. – С. 40-52.

[A7] Ланцев, Е. А. Электроимпульсное («искровое») плазменное спекание ультрамелкозернистых керамик WC-Al₂O₃ / А. В. Нохрин, М. С. Болдин, К. Е. Сметанина, А. А. Мурашов, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева, Г. В. Щербак, В. Н. Чувильдеев, Н. Ю. Табачкова // Перспективные материалы. – 2023. – №. 4. – С. 76-88.

[A8] Ланцев, Е. А. Электроимпульсное плазменное спекание ультрамелкозернистых керамик WC-ZrO₂ / Е. А. Ланцев, А. В. Нохрин, М. С. Болдин, К. Е. Сметанина, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева, А. А. Мурашов, В. Н. Чувильдеев, А. В. Терентьев, Н. Ю. Табачкова // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59. – №. 5. – С. 1-8.

[A9] Lantsev, E. A. A study of the impact of graphite on the kinetics of SPS in nano- and submicron WC-10%Co powder compositions / E. A. Lantsev, A. V. Nokhrin, N. V. Malekhonova, M. S. Boldin, V. N. Chuvil'deev, Y. V. Blagoveshchenskiy, N. V. Isaeva, P. V. Andreev, K. E. Smetanina, A. A. Murashov // Ceramics. – 2021. – Т. 4. – №. 2. – С.331-363.

[A10] Lantsev, E. A. Spark plasma sintering of fine-grained WC hard alloys with ultra-low cobalt content / E. A. Lantsev, N. V. Malekhonova, A. V. Nokhrin, V. N. Chuvil'deev, M. S. Boldin, Yu. V. Blagoveshchenskiy, P. V. Andreev, K. E. Smetanina, N. V. Isaeva, A. A. Murashov // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Т. 857. – С. 157535.

[A11] Lantsev, E. A. Influence of oxygen on densification kinetics of WC nanopowders during SPS / E. A. Lantsev, N. V. Malekhonova, A. V. Nokhrin, V. N. Chuvil'deev, M. S. Boldin, Yu. V. Blagoveshchenskiy, P. V. Andreev, K. E. Smetanina, N. V. Isaeva, S. V. Shotin // Ceramics International. – 2021. – Т. 47. – №. 3. – С. 4294-4309.