

На правах рукописи

КУРЛОВ Алексей Семенович

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА  
РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2007

Работа выполнена в Институте химии твердого тела Уральского отделения  
Российской Академии наук.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Ремпель Андрей Андреевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Курмаев Эрнст Загидович

доктор технических наук, профессор

Бекетов Аскольд Рафаилович

Ведущая организация: Уральский государственный университет

Защита состоится "  2  " марта 2007 г. в 14 часов на заседании диссертационного  
совета Д 004.004.01 при Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН по  
адресу:

620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения Россий-  
ской Академии наук.

Автореферат разослан "    " февраля 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Штин А. П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Карбиды переходных *d*-металлов IV-VI групп известны как самые тугоплавкие и твердые из всех соединений. Благодаря этому в современной технике карбиды используют в производстве конструкционных и инструментальных материалов, способных работать при высокой температуре, в агрессивных средах и при больших нагрузках; с их применением создают защитные и упрочняющие покрытия и т. д. Среди них карбид вольфрама WC, отличающийся термической стабильностью механических свойств, нашел наибольшее применение в производстве износостойких твердых сплавов, составляющих основную часть всех инструментальных материалов. В последние двадцать лет особенно активно ведутся исследования, связанные с получением и применением карбида вольфрама в нанокристаллическом состоянии, что, как ожидается, позволит повысить эксплуатационные свойства материалов, содержащих WC.

Карбид WC в нанокристаллическом состоянии до настоящего времени изучен очень мало, поэтому систематическое изучение этого соединения и установление влияния нанокристаллического состояния на его строение и свойства является весьма актуальной задачей химии твердого тела и физической химии.

Кроме того, сведения по фазовой диаграмме системы W – C, где образуется карбид WC, неполны и неоднозначны, поэтому уточнение фазовых равновесий, изучение нестехиометрии и упорядочения в системе W - C имеет самостоятельную научную ценность для выяснения строения нестехиометрических карбидов переходных металлов, являющихся основой для создания новых материалов различного назначения.

Актуальность выполненных исследований подтверждается их включением в координационные планы Российской Академии наук на 2001-2003 гг. в рамках темы “Исследование строения и свойств сильно нестехиометрических соединений переходных металлов и твердых растворов карбидов, нитридов и оксидов в неупорядоченном, упорядоченном и нанокристаллическом состояниях; разработка термодинамических моделей указанных соединений и методов расчета их фазовых диаграмм; разработка методов анализа дефектной структуры нестехиометрических соединений” (Гос. регистрация № 01.200.1 16401) и на 2004-2006 гг. в рамках тем “Синтез, исследование строения и свойств нестехиометрических соединений (карбидов, нитридов, оксидов и сульфидов) в состояниях с разной степенью порядка и разным масштабом микроструктуры; моделирование ближнего и дальнего порядка, расчет фазовых диаграмм двойных и многокомпонентных систем с нестехиометрией и упорядочением” (Гос. регистрация № 01.0.40 0 02314) и “Разработка методов синтеза нанокристаллических карбидов, исследование их свойств, микро- и наноструктуры; выявление взаимосвязи размера наночастиц с нестехиометрией, дефектностью, кристаллической структурой и физико-химическими свойствами карбидов; применение электронно-позитронной аннигиляции для изучения дефектов в карбидах; разработка твердых сплавов на основе нанокристаллических карбидов” (Гос. регистрация № 01.0.40 0 02315). Указанные темы соответствуют следующим основным направлениям фундаментальных исследований (по Постановлению Президиума РАН № 233 от 1 июля 2003 г.): 4.1 (теория химического строения, кинетика и механизм химических реакций, кристаллохимия), 4.2 (синтез и изучение новых веществ, разработка материалов с заданными свойствами), 4.11 (химия и физикохимия твердого тела), 1.2.2 (структурные исследования конденсированных сред), 1.2.3 (магнитные исследования, магнитные материалы и структуры), 1.2.5 (физика твердотельных наноструктур), 1.2.12 (физическое материаловедение и новые материалы).

Выполненная работа поддержана проектами Российского фонда фундаментальных исследований № 03-03-32031а “Методы расчета фазовых равновесий в системах с нестехиометрией и упорядочением” и № 06-03-32047а “Влияние превращений беспорядок-порядок на микроструктуру и свойства карбидов и карбонитридов ванадия, тантала и

вольфрама”, проектом № 4-2-Г “Развитие дифракционного метода изучения наноструктуры компактных и дисперсных веществ и соединений с атомным и атомно-вакансионным замещением” Отделения химии и наук о материалах РАН, хоздоговором № 09/01 “Разработка твердого сплава для сверлильного и фрезерного инструмента” (ЗАО Донуглекомплект-Холдинг, 2002-2003 гг.).

Цель работы. Целью настоящей работы является определение структуры и фазовых превращений в карбидах вольфрама, установление влияния размера частиц карбида вольфрама на его свойства, на микроструктуру и механические свойства твердых сплавов карбида вольфрама с кобальтом. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- получить порошки высшего гексагонального карбида вольфрама WC с разным средним размером частиц в интервале от десятков нанометров до нескольких микрометров;
- получить образцы низшего карбида вольфрама  $W_2C$ ;
- аттестовать полученные образцы карбидов по структуре, химическому и фазовому составу, размеру частиц и микронапряжениям;
- установить зависимость размера частиц нанопорошка карбида вольфрама от времени размола;
- методом магнитной восприимчивости определить температурную область стабильности нанокристаллического карбида вольфрама;
- изучить упорядочение в углеродной подрешетке и определить температурную область существования низшего гексагонального карбида  $W_2C$ ;
- уточнить фазовую диаграмму системы вольфрам – углерод;
- изучить влияние температуры спекания на фазовый состав, микроструктуру, микротвердость и прочность на изгиб твердых сплавов WC - Co, полученных с использованием различных нанокристаллических порошков.

Научная новизна. Впервые определены каналы возможных переходов беспорядок-порядок, рассчитаны функции распределения атомов углерода по узлам кристаллической решетки упорядоченных фаз низшего карбида  $W_2C$ , найдены области допустимых значений параметров дальнего порядка. Показано, что единственной упорядоченной фазой низшего карбида  $W_2C$  является  $\epsilon$ - $W_2C$ .

Впервые предложена функциональная зависимость размера частиц порошка, получаемого размолом в планетарной мельнице, от угловой скорости вращения, продолжительности размола, массы и размера частиц исходного порошка.

Впервые установлено, что в области температур 300-1220 К карбид вольфрама WC с разной степенью дисперсности (от микрокристаллического до нанокристаллического состояния) является слабым парамагнетиком. Показано, что нанокристаллическое состояние дисперсного карбида вольфрама термически стабильно при нагреве до 1200 К.

Впервые изучено влияние температуры спекания на фазовый состав и микроструктуру твердых сплавов WC – Co, получаемых с использованием нанокристаллических порошков. Установлено, что применение нанопорошков снижает оптимальную температуру спекания твердых сплавов.

Практическая ценность работы. Установленные в данной работе режимы механического высокоэнергетического размола карбида вольфрама можно использовать для получения нанокристаллических порошков WC с заданным размером частиц.

Установленная термическая стабильность размера частиц нанопорошка карбида WC при температуре до 1200 К дает возможность применять нанопорошок как компонент наноструктурированных композиционных материалов.

Использование нанокристаллического порошка карбида вольфрама для получения твердых сплавов WC – Co позволяет снизить температуру спекания на ~100 К и обеспечивает тонкозернистую микроструктуру сплава.

Использование смеси нанокристаллического и микрокристаллического порошков карбида вольфрама для получения твердых сплавов WC – Co благодаря бимодальному распределению частиц карбида WC позволяет повысить плотность твердого сплава и его прочность на изгиб.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: второй семинар СО РАН – УрО РАН по новым неорганическим материалам и химической термодинамике (Екатеринбург, 24-26 сентября 2002); XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Казань, 21-26 сентября 2003 г.); X Asia-Pacific Academy of Materials Topical Seminar “Nanoscience and Technology” (Novosibirsk, June 2-6, 2003); третий, пятый и шестой семинары СО РАН – УрО РАН по термодинамике и материаловедению (Новосибирск, 3-5 ноября 2003 г.; Новосибирск, 26-28 сентября 2005 г.; Екатеринбург, 17-19 октября 2006 г.); Всероссийская конференция “Керамика и композиционные материалы” (Сыктывкар, 20-27 июня 2004 г.); 7<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Materials - NANO (Wiesbaden, Germany, June 20-24, 2004); Всероссийская конференция “Химия твердого тела и функциональные материалы - 2004” (Екатеринбург, 25-28 октября 2004 г.); X международный семинар “Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов - ДСМСМС-2005” (Yekaterinburg, April 18-22, 2005), XV Международная конференция по химической термодинамике (Москва, 27 июня - 2 июля, 2005 г.); V-я школа-семинар “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения” (Звенигород, 18-22 ноября 2005 г.); международная конференция молодых ученых “Физика и химия наноматериалов” (Томск, 13-16 декабря 2005 г.); первый Российский научный форум “Демидовские чтения: Демидовские чтения на Урале” (Екатеринбург, 2-3 марта 2006 г.); Topical meeting of the European Ceramic Society “Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites” (Saint-Peterburg, June 27-29, 2006); Summer school “Physics and Chemistry of Nanostructured Materials” (Ekaterinburg, August 27 - September 9, 2006); IX-й симпозиум “Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах” ОМА-9 (Лоо, 12-16 сентября 2006 г.).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 22 печатных работах, в том числе в 1 обзоре, 6 журнальных статьях и 4 статьях в сборниках.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 229 страницах машинописного текста, включая 90 рисунков и 22 таблицы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, заключения и библиографии (205 наименований).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы цель и задачи работы, определены ее научная новизна и практическая ценность.

В первой главе, являющейся литературным обзором, дано общее представление о фазовых равновесиях в системе W – C, о кристаллической структуре и электронном строении карбидов вольфрама, о фазовых равновесиях в тройной системе W – Co – C и образующихся в ней соединениях. Рассмотрены методы получения карбида вольфрама WC с разным размером зерен и наноструктурированных твердых сплавов WC – Co.

Из литературных данных следует, что имеющаяся в литературе фазовая диаграмма системы W - C в части, касающейся нестехиометрических низшего карбида W<sub>2</sub>C и кубического карбида  $\mu$ -WC<sub>1-x</sub>, построена на основе сведений, не получивших последующего экспериментального подтверждения. Имеющиеся исследования карбидов вольфрама выполнены, как правило, на образцах с крупными зернами (> 1 мкм) и не учитывают влияние размера частиц (зерен) на их свойства. Карбид вольфрама WC широко используется в производстве наиболее распространенных твердых сплавов WC – Co, но превращения,

протекающие при разных температурах спекания порошков карбида вольфрама и кобальта, не вполне ясны. В последнее десятилетие ведутся интенсивные исследования карбида вольфрама WC в нанокристаллическом состоянии, однако какие-либо сведения о термической стабильности нанокристаллического карбида WC, особенно при температуре до 1000 К и выше, отсутствуют. Наноструктурированные твердые сплавы системы WC – Co имеют повышенные механические свойства, но особенности взаимодействия нанокристаллического карбида вольфрама с кобальтом не изучены, нет сведений о влиянии размера частиц WC на оптимальную температуру спекания сплавов и их микроструктуру.

На основе результатов анализа литературных данных в первой главе сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны методы получения, аттестации и экспериментального исследования образцов карбидов вольфрама и твердых сплавов “карбид вольфрама - кобальт”, полученных из порошков карбида WC с разным размером зерен.

При выполнении работы использовали микрокристаллические (со средним размером частиц более 1 мкм), субмикрокристаллические (с размером частиц ~500 нм) и нанокристаллические (с размером частиц менее 60 нм) порошки карбида вольфрама.

При получении карбидов твердофазным вакуумным спеканием исходными продуктами были порошок вольфрама со средним размером частиц 3-5 мкм и газовая сажа МТ-900. Спекание проводили при температуре 2200 К в течение 6 часов в вакууме 0.0013 Па. Дополнительно для исследований использовали микрокристаллический порошок гексагонального карбида WC производства Кировградского завода твердых сплавов (ОАО “КЗТС”) со средним размером агломерированных частиц ~6 мкм.

Нанокристаллический порошок WC синтезирован в ОАО “ВНИИЭТО” (г. Москва) плазмохимическим методом из оксида WO<sub>3</sub> и пропана C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> при температуре ~3000-3800 К в водородной плазме. После синтеза нанопорошок содержал наряду с высшим карбидом WC низший карбид W<sub>2</sub>C и свободный углерод C<sub>своб.</sub>. Поэтому для получения нанопорошка, содержащего только карбид WC, синтезированный порошок дополнительно отжигали в атмосфере Ag при 1100-1300 К. Нанокристаллические порошки WC и нанокристаллические порошковые смеси WC - Co получали также высокоэнергетическим размоллом микрокристаллических порошков в планетарной шаровой мельнице РМ-200 Retsch.

Для изучения температурной стабильности низшего карбида вольфрама и получения его в состояниях с разной степенью порядка синтезированные образцы подвергали отжигу и закалке по разным режимам.

Содержание вольфрама W и кобальта Co в спеченных твердых сплавах и распределение W, Co и углерода C в образцах твердых сплавов контролировали EDX-методом на электронном микроскопе JEOL 6310. Примеси элементов определяли на спектрометре “Spectromass 2000”. Для аттестации порошков карбида вольфрама с разным размером частиц методом ДТА-ДТГ на термоанализаторе Shimadzu DTG-60 изучали их окисление на воздухе при температуре 323-1173 К со скоростью нагрева 0.16 К сек<sup>-1</sup>.

Преобразования, происходящие при спекании твердых сплавов WC–Co, изучали на порошковых смесях, содержащих карбид WC и 8 вес.% кобальта. Для получения смесей использовали микрокристаллический (со средним размером частиц  $D \approx 6$  мкм), субмикрокристаллический ( $D \approx 500$  нм) и нанокристаллические ( $20 \leq D \leq 55$  нм) карбиды WC.

Спекание твердых сплавов проводили следующим образом: медленный нагрев до 700 °С в течение 3 час, выдержка при 700 °С в течение 1 час, нагрев от 700 °С до температуры спекания в течение 1 час, выдержка при температуре спекания 10 мин и охлаждение образца до комнатной температуры. Температуру спекания в интервале от 800 до 1300 °С изменяли с шагом 100 °С, а в интервале от 1340 до 1600 °С с шагом 10 °С.

Структурную аттестацию образцов карбидов вольфрама и твердых сплавов по фазовому составу, определение параметров кристаллической решетки различных фаз про-

водили с помощью рентгеновской дифракции в  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  излучении в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $140^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ . Время сканирования в точке составляло от 2 до 10 сек. Рентгенограммы получали методом порошка на автодифрактометрах ДРОН-УМ1, Siemens D-500 и Bruker AXS D8Advance с геометрией съемки плоского образца по Бреггу-Брентано.

Структуру упорядоченных фаз низшего карбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  исследовали методом структурной нейтронографии. Съемку проводили в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $120^\circ$  в режиме пошагового сканирования с  $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$ ; при изучении упорядоченных фаз использовали пучки нейтронов с длиной волны 0.1532 и 0.1805 нм. Измерения проводили с длительной (260 сек.) экспозицией в каждой точке.

Размер областей когерентного рассеяния нанокристаллических образцов определяли по уширению дифракционных отражений. Для количественной оценки уширения в специальных дифракционных экспериментах на гексабориде лантана  $\text{LaB}_6$  (NIST Standart Reference Powder 660a) с периодом кубической решетки  $a_{\text{cub}} = 415.69162 \pm 0.00097$  пм были определены инструментальные функции разрешения дифрактометров ДРОН-УМ1 и Siemens D-500. Для аналитического описания угловой зависимости полной ширины дифракционного отражения на половине его высоты (full width at half maximum - FWHM) применяли формулу

$$\text{FWHM}_R(2\theta) = \sqrt{utg^2\theta + vtg\theta + w}. \quad (1)$$

Для дифрактометра ДРОН-УМ1 параметры функции (1) равны  $u = 0.0041$ ,  $v = -0.0021$  и  $w = 0.0093$ , для дифрактометра Siemens D-500  $u = 0.0043$ ,  $v = -0.0024$ ,  $w = 0.0055$ .

Уширение  $\beta(2\theta)$  дифракционных отражений определяли как

$$\beta(2\theta) = \sqrt{\text{FWHM}_{\text{exp}}^2 - \text{FWHM}_R^2}, \quad (2)$$

сравнивая экспериментальную ширину дифракционных отражений исследуемого вещества,  $\text{FWHM}_{\text{exp}}$ , с инструментальной функцией разрешения дифрактометра  $\text{FWHM}_R$ .

Оценку размера частиц (зерен) в дисперсных и компактных образцах карбидов и твердых сплавов помимо дифракционного метода проводили на лазерном седиментографе HORIBA-Laser LA-920 и с помощью электронной микроскопии.

Микроструктуру и кристаллическую структуру карбидов вольфрама и твердых сплавов  $\text{WC} - \text{Co}$  исследовали методами оптической и электронной микроскопии. Подготовку шлифов проводили на металлографическом комплексе PNEUMET-II, МОТОРОЛ-8 и MICROMET-I. Для выявления границ зерен и измерения микротвердости подготовленные шлифы травили смесью кислот ( $2\text{HNO}_3 + 6\text{HF} + 3\text{H}_2\text{O}$ ).

Оптическую микроскопию выполняли на микроскопе Leica-DMLM с разрешением 0.8 мкм. Микроструктуру нанокристаллических и микрокристаллических порошков и компактных спеченных образцов, размеры частиц, агломератов и зерен изучали с помощью сканирующих электронных микроскопов высокого разрешения LEO DSM982 Gemini (FELMI-ZFE-GRAZ) и JEOL 6310 (SCK-CEN) в отраженных и вторичных электронах.

Микротвердость образцов измеряли на микротвердометре MICROMET-I при нагрузке 0.1 кг и времени нагружения 10 с.

Прочность на изгиб измеряли по трехточечной схеме на установке INSTRON-1362 (SCK CEN). Для измерения использовали образцы спеченных твердых сплавов в форме стержней диаметром 6.6-7.2 мм и длиной 32-35 мм.

Магнитную восприимчивость микрокристаллического и нанокристаллического карбида вольфрама  $\text{WC}$  измеряли методом Фарадея на маятниковых магнитных весах типа Доменикали в вакууме  $10^{-2}$  Па в области температур от 300 К до 1220 К в трех полях напряженностью 7.2, 8.0 и 8.8 кЭ. При каждой температуре измерения проводили до установления постоянного значения восприимчивости.

Оценка параметров модельных функций, используемых для теоретического анализа дифракционных спектров, разделения вкладов в уширение дифракционных отражений, для описания магнитной восприимчивости и других величин, а также статистическая обработка результатов измерений проводились методом взвешенных наименьших квадратов. При анализе рентгенограмм и нейтронограмм применяли программные пакеты X'Pert Plus и GSAS, а также специально разработанные схему компьютерного анализа и программы, использующие встроенные минимизационные программы математических пакетов SigmaPlot 7 и Crystallographica (v1.60a).

Третья глава посвящена изучению структуры неупорядоченного и упорядоченного низшего карбида вольфрама  $W_2C$ , области его существования и уточнению положения фазовых границ, связанных с низшим карбидом  $W_2C$  и кубическим карбидом  $\gamma-WC_{1-x}$  на фазовой диаграмме системы  $W - C$ .

По литературным данным, низший карбид вольфрама имеет неупорядоченную  $\beta-W_2C$  и две (орторомбическую  $\beta'-W_2C$  и ромбоэдрическую  $\beta''-W_2C$ ) или одну (тригональную  $\varepsilon-W_2C$ ) упорядоченные структурные модификации, причем существование первых двух не подтверждается.

Выполненный симметричный анализ показал, что упорядочение низшего карбида вольфрама  $\beta-W_2C$  с образованием орторомбической или ромбоэдрической сверхструктур в принципе возможно. Но предложенная в литературе последовательность фазовых превращений “гексагональная неупорядоченная фаза  $\beta-W_2C \rightarrow$  орторомбическая упорядоченная фаза  $\beta'-W_2C \rightarrow$  ромбоэдрическая упорядоченная фаза  $\beta''-W_2C$ ” физически недопустима, так как при переходе “орторомбическая упорядоченная фаза  $\beta'-W_2C \rightarrow$  ромбоэдрическая упорядоченная фаза  $\beta''-W_2C$ ” вместо понижения симметрии должно происходить ее повышение и образование более высокосимметричной фазы.

С учетом этого в данной работе структура низшего карбида вольфрама изучена нейтронографическим методом. Были исследованы образец, полученный плазмохимическим синтезом при  $\sim 3000$  К, и образец, полученный твердофазным вакуумным спеканием  $W$  и  $C$  при температуре 2070 К. По данным рентгенофазового анализа первый образец содержал  $\sim 75$  вес.% низшего карбида вольфрама, а также высший карбид  $WC$  и вольфрам  $W$ , а второй  $\sim 90.0$  вес.%  $W_2C$  и вольфрам. На нейтронограмме первого образца, полученного при достаточно высокой температуре, присутствуют отражения неупорядоченного гексагонального низшего карбида, его упорядоченной тригональной фазы  $\varepsilon-W_2C$ , а также отражения высшего карбида  $WC$  и вольфрама. На нейтронограмме второго образца (рис. 1) присутствуют дифракционные отражения, принадлежащие упорядоченному тригональному (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) низшему карбиду  $\varepsilon-W_2C$  и вольфраму с ОЦК структурой. Дифракционных отражений, соответствующих орторомбической или ромбоэдрической упорядоченным фазам  $\beta'-W_2C$  и  $\beta''-W_2C$ , не обнаружено.

Структура тригональной (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) фазы  $\varepsilon-W_2C$ , являющейся единственной упорядоченной фазой низшего карбида вольфрама  $W_2C$  с базисной гексагональной решеткой, показана на рис. 2.

Лучшее совпадение экспериментального и теоретического спектров ( $R_p = 0.0278$ ,  $\omega R_p = 0.0429$ ,  $R_1 = 0.0246$ ) было достигнуто при учете разной заселенности позиций неметаллической подрешетки атомами  $C$  (табл. 1): заселенность позиций 1(a) и 2(d) оказалась меньше 1, тогда как небольшое количество атомов углерода находилось на позициях 1(b) и 2(c), которые в идеальной упорядоченной фазе полностью вакантны. С учетом заселенности позиций исследованная тригональная фаза имеет состав  $W_2C_{0.88}$  ( $WC_{0.44}$ ). Отличие заселенностей позиций неметаллической подрешетки от идеальных значений 1 и 0 обусловлено отклонением состава изученного карбида от стехиометрического состава  $W_2C$  и тем, что степень порядка в изученном карбиде меньше максимальной.



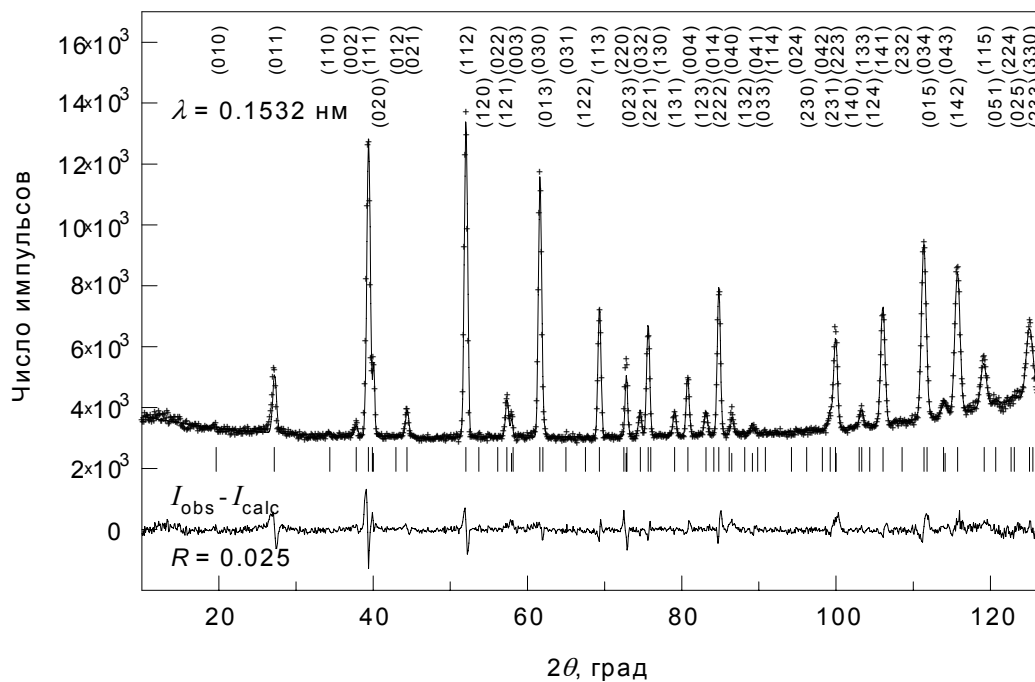


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) нейтронограммы ( $\lambda = 0.1532$  нм) низшего карбида вольфрама  $W_2C$ , полученного твердофазным спеканием W и C при температуре 2070 К. Длинные и короткие штрихи соответствуют отражениям упорядоченной фазы  $\epsilon$ - $W_2C$  и вольфрама W. Указаны индексы (hkl) дифракционных отражений упорядоченного тригонального (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) карбида  $\epsilon$ - $W_2C$ . Внизу показана разность ( $I_{obs} - I_{calc}$ ) между экспериментальной и расчетной нейтронограммами

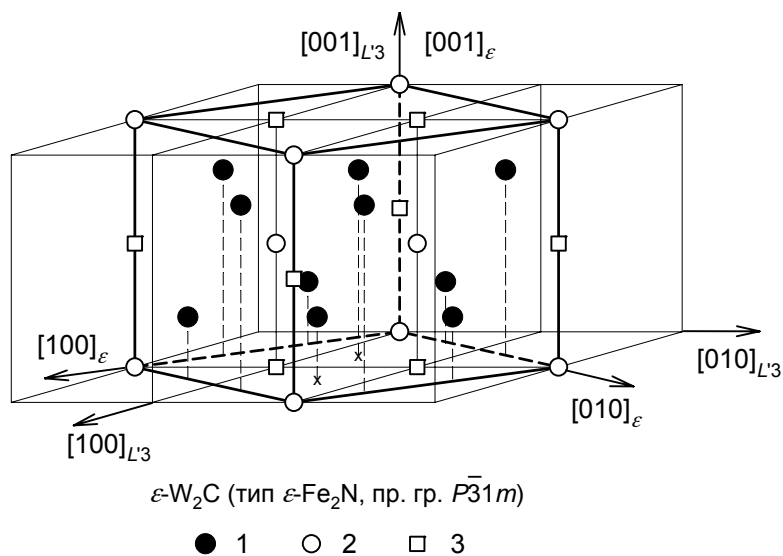


Рис. 2. Положение элементарной ячейки тригональной (тип  $\epsilon$ - $Fe_2N$ , пр. гр. № 162 -  $P\bar{3}1m$ ) упорядоченной фазы  $\epsilon$ - $W_2C$  в базисной решетке со структурой  $L3$ : (1) атомы W, (2) атомы C, (3) вакантные узлы неметаллической подрешетки

Элементарная ячейка идеальной тригональной (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) фазы  $\epsilon$ - $W_2C$  (рис. 2) имеет векторы трансляции  $\mathbf{a}_\epsilon = [1 - 10]_{L3}$ ,  $\mathbf{b}_\epsilon = [120]_{L3}$ ,  $\mathbf{c}_\epsilon = [001]_{L3}$ . Расчет векторов обратной решетки этой фазы и их трансляция показали, что в первой зоне Бриллюэна базисной гексагональной решетки неупорядоченного карбида  $\beta$ - $W_2C$  находятся три неэквивалент-

ных сверхструктурных вектора. Первый соответствует лучу  $\mathbf{k}_{17}^{(1)} = \mathbf{b}_3/2 = (0\ 0\ 1/2)$  однолучевой звезды  $\{\mathbf{k}_{17}\}$ , а два других - лучам  $\mathbf{k}_{15}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/3 + \mathbf{b}_3/2 = (1/3\ 1/3\ 1/2)$  и  $\mathbf{k}_{15}^{(2)} = -\mathbf{k}_{15}^{(1)}$  2-лучевой звезды  $\{\mathbf{k}_{15}\}$  (нумерация лучей  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  и звезд  $\{\mathbf{k}_s\}$  волновых векторов гексагональной решетки даны по книге: Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986). Таким образом, упорядоченная тригональная фаза  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) образуется на основе базисной неупорядоченной гексагональной (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) фазы  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  по каналу перехода беспорядок-порядок, включающему три сверхструктурных вектора  $\mathbf{k}_{15}^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_{15}^{(2)}$  и  $\mathbf{k}_{17}^{(1)}$ . Рассчитанная функция распределения атомов углерода на узлах  $\mathbf{r}$  неметаллической подрешетки упорядоченной тригональной фазы  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  ( $\text{WC}_y$ ) с любой степенью порядка имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_{17}/6)\cos 2\pi z_1 + (2\eta_{15}/3)\cos[(2\pi/3)(x_1 + y_1 + 3z_1)], \quad (3)$$

зависит от двух параметров дальнего порядка  $\eta_{17}$  и  $\eta_{15}$ , соответствующих звездам  $\{\mathbf{k}_{17}\}$  и  $\{\mathbf{k}_{15}\}$ , и на всех узлах неметаллической подрешетки обсуждаемой сверхструктуры принимает четыре разных значения (табл. 1). Величину параметров дальнего порядка  $\eta_{17}$  и  $\eta_{15}$  можно определить по найденным степеням заполнения позиций с учетом приведенных в табл. 1 значений функции распределения (3) на этих позициях тригональной сверхструктуры  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ . Согласно выполненной оценке  $\eta_{15} = 0.6496$  и  $\eta_{17} = 0.123$ .

Таблица 1

Тригональный (пр. гр. № 162 -  $P\bar{3}1m$ ) упорядоченный карбид  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  ( $\text{W}_2\text{C}_{0.88}$ ),  $Z = 3$ :

$a = b = 0.51806(7)$ ,  $c = 0.47289(1)$  нм

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$	Степень заполнения
		$x/a_\varepsilon$	$y/b_\varepsilon$	$z/c_\varepsilon$		
C1 (вакансия)	1(b)	0	0	1/2	$n_1 = y + \eta_{17}/6 - 2\eta_{15}/3$	0.0175
C2 (вакансия)	2(c)	1/3	2/3	0	$n_2 = y - \eta_{17}/6 - \eta_{15}/3$	0.2156
C3	1(a)	0	0	0	$n_3 = y - \eta_{17}/6 + 2\eta_{15}/3$	0.8493
C4	2(d)	1/3	2/3	1/2	$n_4 = y + \eta_{17}/6 + \eta_{15}/3$	0.6830
W	6(k)	0.328(1)	0	0.253(5)		1

Упорядоченная тригональная фаза  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  образуется по каналу перехода, включающему лучи двух лифшицевских звезд  $\{\mathbf{k}_{17}\}$  и  $\{\mathbf{k}_{15}\}$ , поэтому превращение беспорядок-порядок  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ )  $\rightarrow$   $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) может быть фазовым переходом как второго рода, так и первого рода. Наличие в образцах  $\text{W}_2\text{C}$ , полученных плазмохимическим синтезом, неупорядоченной  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  и упорядоченной  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  фаз низшего карбида вольфрама указывает на возможность того, что образование упорядоченной тригональной фазы  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  происходит по механизму фазового перехода первого рода.

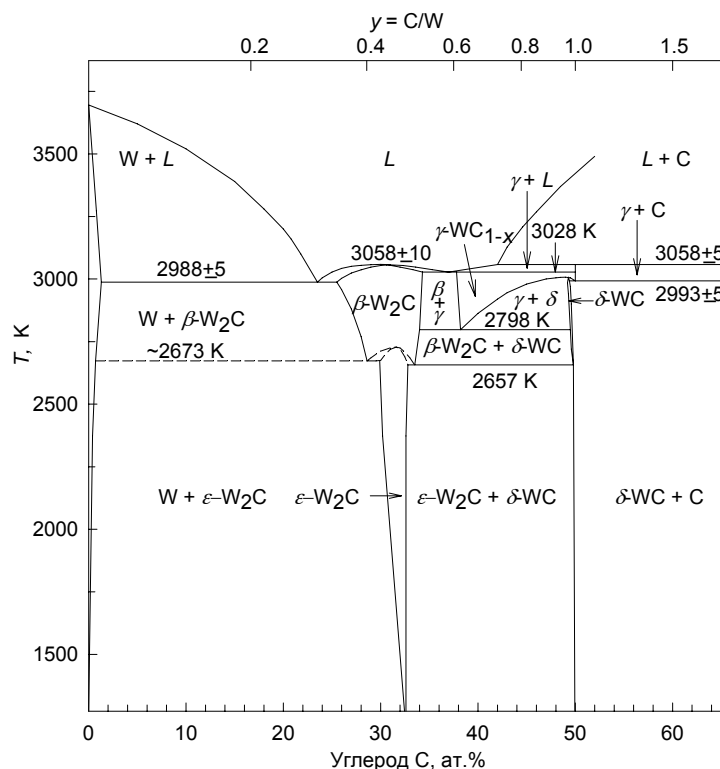
В литературе предполагается, что при температуре 1530 К низший карбид вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  распадается на вольфрам W и высший карбид WC. В данной работе для обнаружения возможного распада низшего карбида образец, синтезированный при 2070 К и содержащий около 88 вес.% тригонального карбида  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ , был отожжен в вакууме при температуре 1370 К в течение 35 час. Температура отжига была на 150 К меньше температуры предполагаемого твердофазного распада  $\text{W}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{W} + \text{WC}$ . Исследование структуры показало, что фазовый состав образца после отжига не изменился и в нем нет даже следов WC. Таким образом, низший карбид  $\text{W}_2\text{C}$  не испытывает распада и термодинамически стабилен по крайней мере при температуре 1370 К и выше. Для того, чтобы убедиться в непосредственном образовании низшего карбида  $\text{W}_2\text{C}$  при  $T < 1530$  К, методом

твердофазного вакуумного спекания вольфрама и углерода при температуре 1370 К в течение 30 час были получены образцы, по составу соответствующие  $WC_{0.35}$ ,  $WC_{0.50}$  и  $WC_{0.70}$ . Если карбид  $W_2C$  термодинамически равновесен только при  $T \geq 1530$  К, то синтезированные образцы могли содержать лишь W и WC. Однако все образцы помимо W и WC содержали низший карбид  $W_2C$ , причем максимальное содержание  $W_2C$  наблюдается в образце  $WC_{0.50}$ , наиболее близком к стехиометрическому составу низшего карбида.

Таким образом, экспериментально установлено, что фаза  $W_2C$  образуется в равновесных условиях синтеза уже при температуре 1370 К. Распад карбида  $W_2C$ , отожженно-го при 1370 К, не происходит. Это означает, что низший карбид вольфрама  $W_2C$  термодинамически равновесен от  $\sim 3000$  до  $\sim 1370$  К, причем в области температур 1370-2670 К равновесной является тригональная (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) упорядоченная фазы  $\epsilon$ - $W_2C$ .

С учетом полученных результатов по температурной области существования и структуре низшего карбида вольфрама и анализа литературных данных по кубическому карбиду вольфрама на фазовой диаграмме системы W - C уточнено положение фазовых границ в области низшего карбида  $W_2C$  и кубического карбида  $\gamma$ - $WC_{1-x}$  (рис. 3).

Рис. 3. Уточненная фазовая диаграмма системы W - C: в области низшего карбида вольфрама  $W_2C$  вместо фаз  $\beta'$ - $W_2C$  и  $\beta''$ - $W_2C$ , существование которых не подтверждено, показана тригональная фаза  $\epsilon$ - $W_2C$ , экспериментально обнаруженная в нейтронографических исследованиях и термодинамически устойчивая вплоть до температуры  $\sim 1370$  К; учтено также наличие температурно-концентрационной области гомогенности кубического карбида вольфрама  $\gamma$ - $WC_{1-x} \equiv \gamma$ - $WC_y$



В четвертой главе обсуждаются размер частиц порошков карбида вольфрама WC, полученных разными методами, влияние размера частиц на окисление порошков, магнитная восприимчивость карбида вольфрама WC с разной дисперсностью.

Важной характеристикой порошков является размер частиц. В работе как основной метод определения среднего размера областей когерентного рассеяния (размеров частиц) и микронапряжений использовался анализ уширения дифракционных рентгеновских отражений, который проводился в следующей последовательности:

- экспериментальное измерение дифракционного спектра эталонного вещества, численный анализ профиля дифракционных отражений и определение их ширины, построение экспериментальной зависимости ширины отражений от угла дифракции  $2\theta$  и расчет функции разрешения дифрактометра, аппроксимирующей эту зависимость;
- измерение дифракционного спектра исследуемого вещества, численный анализ профиля дифракционных отражений и определение ширины отражений;

- определение уширения отражений исследуемого вещества;
- выделение вкладов в уширение, обусловленных малым размером частиц и деформационными искажениями решетки (микронапряжениями) изучаемого вещества;
- определение среднего размера областей когерентного рассеяния (зерен, частиц, кристаллитов) и величины микронапряжений.

Профиль дифракционных отражений описывали функцией псевдо-Фойгта

$$V(x) = a \cdot \left\{ c \left[ 1 + \left( \frac{x - x_0}{b_L} \right)^2 \right]^{-1} + (1 - c) \cdot \exp \left[ - \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{x - x_0}{b_G} \right)^2 \right] \right\}. \quad (4)$$

которая является суперпозицией функций Лоренца и Гаусса. В формуле (4)  $c$  - относительный вклад функции Лоренца в функцию псевдо-Фойгта;  $a$  - нормирующий множитель, имеющий смысл интенсивности;  $b_L$  и  $b_G$  - параметры функций Лоренца и Гаусса. При использовании функции (4) для описания дифракционного отражения переменная  $x = 2\theta$ . На рис. 4 как пример показано дублетное отражение (300) нанокристаллического гексагонального карбида вольфрама WC и его описание двумя функциями псевдо-Фойгта (4). Расчет параметров, проведенный методом наименьших квадратов при условии  $b = b_L = b_G$ , дал следующие результаты:  $a = 82.0404$ ,  $b = 0.4044$ ,  $c = 1$ ,  $\text{FWHM}_V = 0.8088$ .

Количественно уширение дифракционного отражения определяли по формуле (2), сравнивая его ширину с инструментальной функцией углового разрешения  $\text{FWHM}_R$  дифрактометра, найденной в специальном дифракционном эксперименте на стандартном образце гексаборида лантана  $\text{LaB}_6$  (NIST Standard Reference Powder 660a). При анализе дифракционных отражений карбида вольфрама учитывали размерное  $\beta_s(2\theta)$  и деформационное  $\beta_d(2\theta)$  уширения, суперпозицией которых является экспериментальное уширение  $\beta(2\theta)$ . Для разделения размерного и деформационного вкладов использовали метод Вильямсона-Холла, основанный на построении зависимости приведенного уширения  $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta] / \lambda$  отражений от величины вектора рассеяния  $s = (2 \sin \theta) / \lambda$ .

На рис. 5 как пример показаны зависимости приведенного уширения  $\beta^*(2\theta)$  отражений от вектора рассеяния  $s$ , построенные для однофазного плазмохимического нанопорошка WC до и после отжига в течение ~60 час при температуре до 1200 К. С увеличением длины вектора  $s$  уширение заметно растет для исходного нанопорошка. Это значит, что в экспериментальное уширение исходного нанопорошка WC помимо размерного эффекта вносят вклад эффекты деформационного уширения, обусловленные наличием в частицах нанопорошка напряжений. После отжига средний размер кристаллитов нанопорошка практически не изменился, а микронапряжения заметно уменьшились. Средний размер областей когерентного рассеяния (кристаллитов) в синтезированном нанопорошке WC составлял  $55 \pm 10$  нм, а величина микронапряжений  $\varepsilon = 0.03$  %. По данным сканирующей электронной микроскопии средний размер частиц в нанопорошке WC до отжига составляет ~100 нм. Таким образом, оценка размера наночастиц, полученная дифракционным методом, неплохо согласуется с результатами электронной микроскопии.

В нанокристаллическом порошке WC, полученном высокоэнергетическим размолотом, средний размер  $D$  областей когерентного рассеяния составляет  $20 \pm 10$  нм, а величина микронапряжений  $\varepsilon$  достигает  $0.35 \pm 0.03$  %. Распределение частиц по размеру в этом нанопорошке WC определяли также на лазерном седиментографе HORIBA-Laser LA-920. По данным седиментации наименьший размер частиц ~80 нм, а половина всех частиц имеет размер менее 170 нм; это означает, что частицы нанопорошка агломерированы. Агломерация размолотого порошка подтверждается электронной микроскопией, по результатам которой размер агломератов составляет от 0.1 до 0.4 мкм и более.

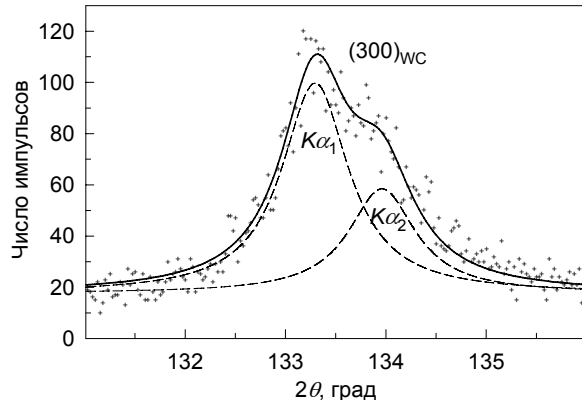


Рис. 4. Экспериментальный (+) профиль дублетного рентгеновского дифракционного отражения (300) нанокристаллического карбида вольфрама WC, полученного плазмохимическим синтезом, и его восстановление функциями псевдо-Фойгта (пунктир)

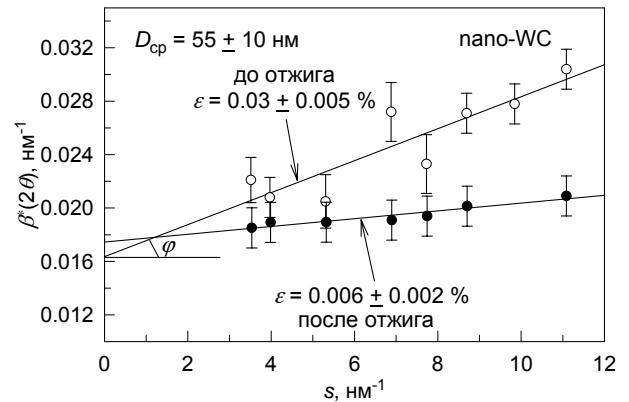


Рис. 5. Оценка среднего размера частиц  $D$  и микронапряжений  $\varepsilon$  в нанокристаллическом порошке карбида вольфрама, полученном плазмохимическим методом: (○) до отжига  $D = 55 \pm 10$  нм,  $\varepsilon = 0.03$  %, (●) после отжига  $D = 55 \pm 10$  нм,  $\varepsilon = 0.006$  %

Одним из способов получения нанопорошков карбида вольфрама был механический высокоэнергетический размол в планетарной шаровой мельнице. При размоле наряду с уменьшением размера частиц, т. е. измельчением, в частицы вносятся микронапряжения. Анализ механики размола показал, что энергия, расходуемая на все процессы, протекающие при размоле порошка, пропорциональна кубу угловой скорости вращения,  $\omega^3$ , и продолжительности размола  $t$ , т. е.

$$E_{\text{разм}}(t) = k\omega^3 t, \quad (5)$$

где  $k$  – постоянный параметр, характерный для данной мельницы с определенными размерами, количеством  $N_{\text{ш}}$  мелющих шаров и массой  $m$  каждого шара.

При размоле порошка энергия расходуется на совершение работы по разрыву межатомных связей в кристалле и на создание дополнительной поверхности, возникающей при раскалывании кристаллических частиц, т. е.

$$E_{\text{разм}}(t) = k(M/D_{\text{ч.ср}}^3)(E_{\text{разр}} + E_{\text{пов}}), \quad (6)$$

где  $D_{\text{ч.ср}}$  – линейный размер (диаметр) частицы исходного порошка,  $M$  – масса порошка,  $k(M/D_{\text{ч.ср}}^3)$  – число частиц исходного порошка,  $k$  – коэффициент, пропорциональности, зависящий от плотности размалываемого вещества,  $E_{\text{разр}}$  – энергия, расходуемая на разрыв межатомных связей в одной частице исходного порошка,  $E_{\text{пов}}$  – энергия, расходуемая на создание дополнительной поверхности при измельчении одной частицы исходного порошка.

Если при размоле одной частицы исходного порошка образуются меньшие частицы со средним линейным размером  $D$  и площадью поверхности  $f_s D^2$ , то их число равно  $n = D_{\text{ч.ср}}^3 / D^3$ , площадь поверхности частиц, образовавшихся из одной исходной частицы, равна  $S = n f_s D_{\text{ч.ср}}^3 / D$ , а прирост площади поверхности равен  $\Delta S = f_s D_{\text{ч.ср}}^2 (D_{\text{ч.ср}} - D) / D$ .

Анализ показал, что энергию, затраченную на разрыв связей при измельчении одной частицы исходного порошка, можно определить как

$$E_{\text{разр}} = q u f_s D_{\text{ч.ср}}^2 (D_{\text{ч.ср}} - D) / s_f D, \quad (7)$$

а энергия  $E_{\text{пов}}$ , затраченная на создание дополнительной поверхности, возникающей при раскалывании кристаллической частицы, равна

$$E_{\text{пов}} = \beta f_s G b^2 D_{\text{ч.ср}}^2 (D_{\text{ч.ср}} - D) \rho \ln(D_{\text{ч.ср}} / 2b) / [4\pi(1 - \nu)D]. \quad (8)$$

В формулах (7) и (8)  $s_f$  - площадь грани элементарной ячейки рассматриваемого кристалла;  $q$  - число межзатомных связей с энергией  $u$ , проходящих через каждую грань элементарной ячейки;  $\beta$  - коэффициент пропорциональности;  $G$  и  $\nu$  - модуль сдвига и коэффициент Пуассона вещества;  $b$  - вектор Бюргерса;  $\rho \approx \rho_V D/3$  и  $\rho_V$  - линейная и объемная плотности дислокаций. Согласно [Williamson G.K., Smallman R.E. Phil. Mag. 1956. V.1. P.34-46], объемную плотность дислокаций при их хаотическом распределении в теле зерна можно представить как  $\rho_V = (\varepsilon b D) \cdot \sqrt{3C}$ , где  $\varepsilon$  - микронапряжения,  $C$  - некоторая постоянная для данного вещества величина, лежащая в пределах от 2 до 25. Тогда линейная плотность дислокаций равна  $\rho \approx \rho_V D/3 = \varepsilon \sqrt{3C} / 3b$ . С учетом выражения для  $\rho$  энергия  $E_{\text{пов}}$ , затраченная на создание дополнительной поверхности при измельчении кристаллической частицы, приобретает вид

$$E_{\text{пов}} = [\sqrt{3C} \beta f_s G b D_{\text{ч.ср}}^2 (D_{\text{ч.ср}} - D) \varepsilon \ln(D_{\text{ч.ср}} / 2b)] / [12\pi(1 - \nu)D]. \quad (9)$$

После подстановки (7) и (9) в (6) получим формулу, связывающую энергию размола со средним размером частиц, получаемых в результате размола:

$$E_{\text{разм}}(t) = k' M (D_{\text{ч.ср}} - D) [12\pi(1 - \nu) q u + \sqrt{3C} \beta G b s_f \varepsilon \ln(D_{\text{ч.ср}} / 2b)] / [12\pi(1 - \nu) s_f D D_{\text{ч.ср}}]. \quad (10)$$

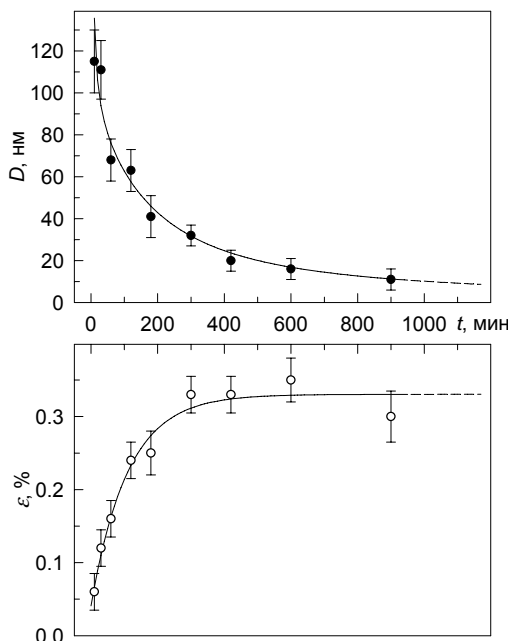
Для конкретного порошкообразного вещества в формуле (10) величины  $k'$ ,  $q$ ,  $u$ ,  $C$ ,  $\beta$ ,  $G$ ,  $\nu$ ,  $b$ ,  $s_f$  фиксированы, поэтому выражение (10) можно преобразовать к виду

$$E_{\text{разм}}(t) = M (D_{\text{ч.ср}} - D) [A + B \ln(D_{\text{ч.ср}} / 2b) \varepsilon] / D D_{\text{ч.ср}}, \quad (11)$$

где  $A$  и  $B$  - некоторые постоянные, характерные для данного вещества. Как видно из (11), часть энергии при размоле идет на создание микронапряжений  $\varepsilon$ , что замедляет измельчение порошка. Преобразуя (11) с учетом с (5)  $E_{\text{разм}}(t) = k \omega^3 t$ , получим соотношение, устанавливающее связь размера  $D$  полученных частиц с продолжительностью размола:

$$D(t) = M [A + B \ln(D_{\text{ч.ср}} / 2b) \varepsilon(t)] / \{ k \omega^3 t + M [A + B \ln(D_{\text{ч.ср}} / 2b) \varepsilon(t)] / D_{\text{ч.ср}} \}. \quad (12)$$

Из выражения (12) следует, что размер  $D$  частиц после размола тем меньше, чем больше угловая скорость вращения  $\omega$  и продолжительность размола  $t$ , меньше масса  $M$  размалываемого порошка и меньше размер  $D_{\text{ч.ср}}$  частиц исходного порошка.



Экспериментально зависимость среднего размера частиц  $D$  порошка WC от длительности размола исходного (со средним размером частиц  $\sim 6$  мкм) порошка определяли следующим образом. Во всех опытах масса порошка, взятого для размола, была равна  $\sim 10$  г, общая масса мелющих шаров  $\sim 100$  г, количество мелющих шаров  $\sim 450$  штук. Размол вели в автоматическом режиме с угловой скоростью вращения  $\omega = 500$  об  $\text{мин}^{-1}$ , с реверсивным изменением направления вращения каждые 15 мин и остановкой на 5 сек между изменениями направления вращения. В порошок добавляли 5 мл изопропилового спирта. После размола размер областей когерентного рассеяния  $D$  и величину микронапряжений  $\varepsilon$  находили дифракционным методом.

Рис. 6. Зависимость среднего размера частиц  $D$  (●) и микронапряжений  $\varepsilon$  (○) от длительности размола  $t$  порошка WC в планетарной шаровой мельнице РМ-200 Retsch (масса порошка 10 г, масса шаров 100 г, скорость вращения 500 об  $\text{мин}^{-1}$ ). Экспериментальные данные по размеру частиц  $D$  аппроксимированы функцией (13)

Экспериментальные зависимости среднего размера  $D$  частиц порошка WC и микронапряжений  $\varepsilon$  от продолжительности  $t$  размола показаны на рис. 6. При использованных параметрах размола быстрое уменьшение размера частиц и возрастание микронапряжений происходят в течение первых 100-150 мин размола, далее с увеличением  $t$  зависимости  $D(t)$  и  $\varepsilon(t)$  асимптотически приближаются к некоторым предельным значениям.

При одинаковой угловой скорости вращения  $\omega$  и равной загрузке  $M$  одного и того же исходного порошка соотношение (12) между размером  $D$  частиц после размола и продолжительностью размола приобретает вид

$$D(t) = [a_D + b_D \varepsilon(t)] / \{t + [a_D + b_D \varepsilon(t)] / D_{\text{ч.ср}}\}. \quad (13)$$

Экспериментальные данные  $D(t)$  хорошо аппроксимируются зависимостью (13), что подтверждает правильность соотношения (12), описывающего связь размера  $D$  частиц с продолжительностью размола  $t$ . Изменение микронапряжений описано эмпирической зависимостью  $\varepsilon(t) = b_\varepsilon [1 - \exp(c_\varepsilon t)]$ , где  $b_\varepsilon = 0.3248$  и  $c_\varepsilon = -1.92 \cdot 10^{-4}$ .

Из полученных экспериментальных данных следует, что оптимальная длительность размола микрокристаллического порошка карбида вольфрама до нанокристаллического состояния со средним размером частиц  $\sim 20$  нм составляет около 10 час.

Окисление порошков карбида вольфрама с любым размером частиц сопровождается сильным экзотермическим эффектом, причем температура экзoeffекта тем ниже, а скорость окисления тем выше, чем меньше размер частиц  $D$ . Снижение температуры окисления является непосредственным следствием уменьшения размера частиц порошков WC, а рост скорости окисления связан с увеличением удельной поверхности порошков, происходящим при уменьшении размера их частиц.

В данной работе в интервале температур 300-1220 К *in situ* изучена магнитная восприимчивость карбида вольфрама с разной дисперсностью - от микрокристаллического до нанокристаллического. Магнитную восприимчивость  $\chi$  измеряли в вакууме  $10^{-2}$  Па в магнитных полях с индукцией 7.2, 8.0 и 8.8 кГс. Восприимчивость микрокристаллического (с размером частиц  $> 1$  мкм) порошка карбида вольфрама WC измеряли для того, чтобы исключить какие-либо эффекты, обусловленные малым размером частиц. Для этих измерений использовали микрокристаллический порошок карбида вольфрама WC производства ОАО "КЗТС", предварительно отмытый в соляной кислоте HCl для удаления ферромагнитных примесей; размер агломерированных частиц WC, определенный методом Фишера, составлял 4-9 мкм. Для обнаружения прямого или косвенного влияния малого размера частиц на магнитную восприимчивость карбида вольфрама исследовали однофазный нанокристаллический порошок n-WC, полученный плазмохимическим синтезом при  $\sim 3000$  К с последующей гомогенизацией в атмосфере аргона Ag при 1100-1300 К; средний размер частиц нанопорошка составлял  $\sim 55$  нм. Согласно рентгеновским данным оба порошка были однофазны и содержали только высший карбид вольфрама WC.

Измерения восприимчивости  $\chi$  микрокристаллического порошка WC (рис. 7, кривая 1) показали, что карбид WC является слабым парамагнетиком. Температурная зависимость восприимчивости  $\chi(T)$  карбида вольфрама WC в интервале 300-1220 К не имеет особенностей и описывается функцией  $\chi(T) = \chi(0) + BT^2$ , характерной для паулиевского парамагнетизма ( $\chi(0) \approx 0.0565 \times 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и  $B \approx 1.303 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ).

Магнитную восприимчивость  $\chi$  нанопорошка n-WC измеряли следующим образом: нагрев от 300 К до температуры отжига  $T$ ; выдержка в течение 1 час при этой температуре и измерение восприимчивости  $\chi(T)$  в конце отжига; охлаждение от температуры отжига  $T$  до 300 К и измерение восприимчивости  $\chi(300, T)$  при 300 К; затем нагрев до следующей температуры отжига и т. д. Шаг по температуре составлял 50 К.

Типичное изменение  $\chi$  в зависимости от температуры  $T$ , измеренное на нанокристаллическом порошке n-WC, показано на рис. 7.

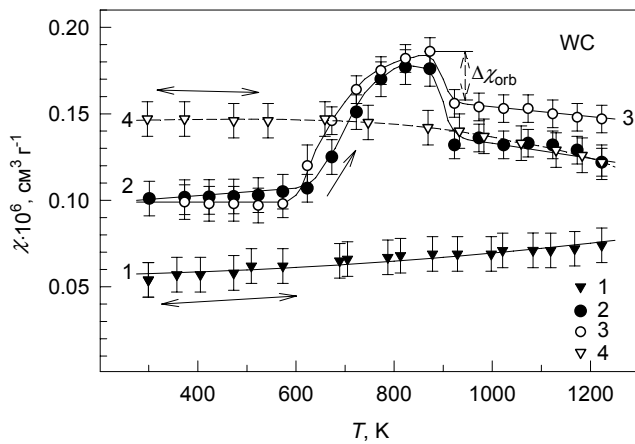


Рис. 7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости карбида вольфрама в поле  $H = 8800$  Гс (направление изменения температуры при измерении показано стрелками): ( $\blacktriangledown$ )  $\chi_{WC}(T)$  микрокристаллического карбида WC; ( $\bullet$ )  $\chi_{n-WC}(T)$  карбида n-WC; ( $\circ$ ) отжиговая зависимость восприимчивости  $\chi(300, T)$  карбида n-WC; ( $\nabla$ ) восприимчивость  $\chi_{n-WC}^{(ann)}(T)$  карбида n-WC, отожженного в процессе измерения;  $\Delta\chi_{orb} \approx 3 \times 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  - вклад орбитального парамагнетизма Ван-Флека в восприимчивость исходного нанокристаллического карбида n-WC

Восприимчивость  $\chi$  нанопорошка WC, на которой наблюдаются заметные эффекты, в изученной области температур больше восприимчивости микрокристаллического карбида WC. На температурной  $\chi(T)$  и отжиговой  $\chi(300, T)$  кривых карбида n-WC при 550-600 К начинается резкий рост восприимчивости, достигающей максимума при ~820-870 К, затем при 870-920 К восприимчивости  $\chi(T)$  и  $\chi(300, T)$  карбида n-WC заметно снижаются, а при дальнейшем росте температуры от 920-930 до 1220 К восприимчивости  $\chi(T)$  и  $\chi(300, T)$  слабо уменьшаются. Восприимчивость  $\chi(T)$ , измеренная при  $T > 600$  К, оказалась меньше восприимчивости  $\chi(300, T)$ , измеренной при 300 К после охлаждения карбида от температуры  $T$ , а в интервале 300-600 К восприимчивости  $\chi(T)$  и  $\chi(300, T)$  совпадают в пределах ошибок измерений. При охлаждении n-WC от 1220 до 300 К и повторном нагреве до 1200 К восприимчивость меняется по кривой 4 (рис. 7).

Согласно дифракционным данным, в процессе измерения восприимчивости размер зерен нанокристаллического карбида n-WC практически не изменился, но микронапряжения уменьшились почти до нуля. Можно предположить, что именно релаксационный отжиг микронапряжений приводит к эффектам, наблюдаемым на восприимчивости. Связаны ли эти эффекты с изменениями магнитных свойств и электронного строения карбида вольфрама или они являются релаксационными и примесными? Большая разница в абсолютной величине восприимчивостей  $\chi$  микрокристаллического (рис. 7, кривая 1) и отожженного нанокристаллического (рис. 7, кривая 4) карбида вольфрама указывает на существенный парамагнитный вклад в восприимчивость отожженного карбида n-WC.

По данным спектрального анализа в n-WC имеются малые примеси железа и кобальта. Измерения не обнаружили зависимости  $\chi$  исходного карбида n-WC от напряженности  $H$  магнитного поля, из чего следует, что примеси Fe и Co присутствуют в исходном карбиде n-WC в растворенном, а не в ферромагнитном состоянии: в этом случае они дают не ферромагнитный, а дополнительный парамагнитный вклад в восприимчивость.

Рассмотрим качественное объяснение наблюдаемого изменения восприимчивости нанокристаллического карбида n-WC. В исходном карбиде n-WC имеются большие микронапряжения, приводящие к появлению в восприимчивости дополнительного положительного вклада  $\Delta\chi_{orb}$  от орбитального парамагнетизма Ван-Флека  $\chi_{VV orb}$ ; кроме того, в матрице карбида растворены примеси Fe и Co, поэтому восприимчивость n-WC больше восприимчивости чистого микрокристаллического карбида WC. Известно, что деформационное воздействие приводит к выделению растворенных металлических примесей, поэтому можно предположить, что отжиг микронапряжений, который начинается в n-WC при 570-600 К, инициирует выделение примесей Fe и Co в виде малых частиц, имеющих



суперпарамагнитные свойства. С ростом температуры от 600 до 800-820 К число и объем суперпарамагнитных частиц увеличиваются, что приводит к резкому подъему восприимчивости до максимального значения. При ~820 К выделение суперпарамагнитных частиц заканчивается, но отжиг микронапряжений продолжается до температуры ~920 К. Снижение  $\chi$  в интервале 820-920 К не является примесным эффектом, а связано непосредственно с карбидом n-WC, а именно - с уменьшением орбитального парамагнетизма  $\chi_{\text{V orb}}$ : интенсивная релаксация микронапряжений, происходящая при 820-920 К, уменьшает искажения локальной симметрии атомного окружения и деформационные искажения симметричных электронных оболочек ионных остовов, что ведет к исчезновению вклада орбитального парамагнетизма  $\Delta\chi_{\text{orb}} \approx 3 \times 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и к снижению восприимчивости. При  $T > 920 \text{ К}$ , когда микронапряжения в карбиде n-WC уже отсутствуют, слабое понижение  $\chi$  связано только с температурной зависимостью примесного суперпарамагнетизма.

С учетом этого разность  $\Delta\chi(T) = \chi_{\text{n-WC}}(T) - \chi_{\text{WC}}(T)$  восприимчивостей нанокристаллического n-WC и микрокристаллического WC карбидов в интервале 300-570 К (кривые 2 и 1, рис. 7) является суммой орбитального парамагнетизма  $\Delta\chi_{\text{orb}}$  и парамагнитной восприимчивости  $\chi_{\text{p-imp}}^{(m)}(T)$  растворенных примесей Fe и Co, т. е.  $\Delta\chi(T) = \Delta\chi_{\text{orb}} + \chi_{\text{p-imp}}^{(m)}(T)$ . Отсюда  $\chi_{\text{p-imp}}^{(m)}(T) = \Delta\chi(T) - \Delta\chi_{\text{orb}}$  или  $\chi_{\text{p-imp}}^{(m)}(T) = [\chi_{\text{n-WC}}(T) - \Delta\chi_{\text{orb}}] - \chi_{\text{WC}}(T)$ . Намагниченность растворенной примеси описывается зависимостью, характерной для парамагнетиков Кюри. Переходя от намагниченности  $M$  к восприимчивости  $\chi$ , парамагнитный вклад от нескольких примесей (на единицу массы) при температуре  $T$  в магнитном поле  $H$  можно найти как сумму

$$\chi_{\text{p-imp}}^{(m)}(T) = \sum_i \frac{n_i \mu_{\text{eff } i}}{\rho_i H} L\left(\frac{\mu_{\text{eff } i} H}{k_B T}\right), \quad (14)$$

где  $n_i$  - число атомов  $i$ -й примеси в единице объема,  $\mu_{\text{eff } i} = p_i \mu_B$  - эффективный магнитный момент  $i$ -го примесного атома,  $\rho_i$  - плотность  $i$ -го примесного металла,  $L(x) = [\text{cth}(x) - 1/x]$  - функция Ланжевена. Если относительное (по массе) содержание примеси равно  $c_i$ , то  $n_i = c_i N_A \rho_{\text{WC}} / A_i$  ( $A_i$  - атомный вес  $i$ -й примеси,  $\rho_{\text{WC}}$  - плотность WC). Поскольку  $\chi_{\text{p-imp}}^{(m)}(T) = (\chi_{\text{n-WC}}(T) - \Delta\chi_{\text{orb}}) - \chi_{\text{WC}}(T)$ , то из (14) следует, что при 300-570 К разность восприимчивостей нанокристаллического n-WC и микрокристаллического WC карбидов имеет вид

$$\chi_{\text{n-WC}}(T) - \Delta\chi_{\text{orb}} - \chi_{\text{WC}}(T) = \frac{\rho_{\text{WC}} N_A \mu_B}{H} \left[ \frac{c_{\text{Fe}} p_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Fe}} A_{\text{Fe}}} L\left(\frac{p_{\text{Fe}} \mu_B H}{k_B T}\right) + \frac{c_{\text{Co}} p_{\text{Co}}}{\rho_{\text{Co}} A_{\text{Co}}} L\left(\frac{p_{\text{Co}} \mu_B H}{k_B T}\right) \right], \quad (15)$$

где  $p_{\text{Fe}} = 2.22$ ,  $p_{\text{Co}} = 1.72$ ,  $\rho_{\text{Fe}} = 7.86$  и  $\rho_{\text{Co}} = 8.9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ,  $A_{\text{Fe}} = 55.85$ ,  $A_{\text{Co}} = 58.93$ . Функция (15) неплохо аппроксимирует экспериментальные значения  $\chi_{\text{p-imp}}^{(m)}(T)$  (рис. 8a) при  $c_{\text{Fe}} = (3.6 \pm 0.5) \times 10^{-5}$  (0.003-0.004 вес.%) и  $c_{\text{Co}} = (7.3 \pm 0.5) \times 10^{-5}$  (0.007-0.008 вес.%), что согласуется с данными спектрального анализа.

Если скачок на зависимости  $\chi(T)$  карбида n-WC при 600-820 К обусловлен выделением примесных суперпарамагнитных частиц, то экспериментальный вклад в восприимчивость от суперпарамагнитной фазы,  $\chi_{\text{sp}}^{(m)}(T)$ , равен разности между восприимчивостями отожженного карбида n-WC и чистого микрокристаллического карбида WC, т. е.  $\chi_{\text{sp}}^{(m)}(T) = \chi_{\text{n-WC}}^{(\text{ann})}(T) - \chi_{\text{WC}}(T)$ . С другой стороны, суперпарамагнитный вклад (в расчете на единицу массы) при температуре  $T$  в магнитном поле  $H$  имеет вид

$$\chi_{\text{sp}}^{(m)}(T) = \sum_i \frac{n_{\text{sp } i} \mu_{\text{sp } i}}{\rho_i H} L\left(\frac{\mu_{\text{sp } i} H}{k_B T}\right), \quad (16)$$

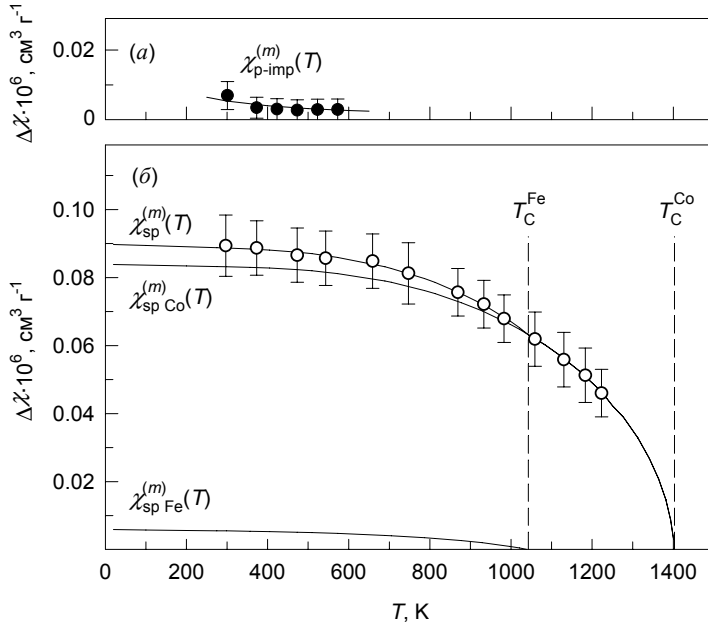


Рис. 8. Температурные зависимости массовой магнитной восприимчивости  $\chi$  примесей Fe и Co в карбиде n-WC: (а) экспериментальная восприимчивость ( $\bullet$ ) растворенных примесей  $\chi_{\text{p-imp}}^{(m)}(T)$  описывается функцией (15); (б) вклад ( $\circ$ ) суперпарамагнитных примесных фаз Fe и Co,  $\chi_{\text{sp}}^{(m)}(T) \equiv \chi_{\text{sp Co}}^{(m)}(T) + \chi_{\text{sp Fe}}^{(m)}(T) = \chi_{\text{n-WC}}^{(\text{ann})}(T) - \chi_{\text{WC}}(T)$ , в восприимчивость n-WC хорошо аппроксимируется функцией (18). Вертикальные штрихи - температуры Кюри Fe и Co. Аппроксимирующие кривые показаны сплошными линиями

где  $n_{\text{spi}}$  - число суперпарамагнитных частиц сорта  $i$  в единице объема,  $L$  - функция Ланжевена. Если объем суперпарамагнитной частицы сорта  $i$  не зависит от температуры, то  $\mu_{\text{spi}} = V_{\text{sp}}^{(i)} M_s^{(i)}(T)$ . Намагниченность насыщения  $i$ -го ферромагнетика при температуре  $T$  определяется как

$$M_s^{(i)}(T) = M_s^{(i)}(0) \text{th} \left( \frac{M_s^{(i)}(T) T_C^{(i)}}{M_s^{(i)}(0) T} \right), \quad (17)$$

где  $M_s^{(i)}(0)$  - намагниченность насыщения при 0 К,  $T_C^{(i)}$  - температура Кюри  $i$ -го ферромагнетика ( $M_s^{\text{Fe}}(0) = 1740$  Гс,  $T_C^{\text{Fe}} = 1043$  К,  $M_s^{\text{Co}}(0) = 1400$  Гс,  $T_C^{\text{Co}} = 1403$  К). Так как  $\chi_{\text{sp}}^{(m)}(T) \equiv \chi_{\text{sp Co}}^{(m)}(T) + \chi_{\text{sp Fe}}^{(m)}(T) = \chi_{\text{n-WC}}^{(\text{ann})}(T) - \chi_{\text{WC}}(T)$ , то с учетом температурной зависимости намагниченности насыщения  $M_s^{(i)}(T)$  получим

$$\chi_{\text{n-WC}}^{(\text{ann})}(T) - \chi_{\text{WC}}(T) = \sum_i \frac{n_{\text{spi}} V_{\text{sp}}^{(i)} M_s^{(i)}(T)}{\rho_i H} L \left( \frac{V_{\text{sp}}^{(i)} M_s^{(i)}(T) H}{k_B T} \right). \quad (18)$$

В данном случае суммирование в (18) ведется по примесным атомам двух сортов Fe и Co.

Аппроксимация экспериментальной зависимости  $\chi_{\text{n-WC}}^{(\text{ann})}(T) - \chi_{\text{WC}}(T)$  функцией (18) позволила найти вклады каждой суперпарамагнитной фазы в примесную восприимчивость (рис. 8б) и объемы  $V_{\text{sp}}^{\text{Fe}}$  и  $V_{\text{sp}}^{\text{Co}}$  суперпарамагнитных частиц железа и кобальта, равные  $4.0 \times 10^{-20}$  и  $4.0 \times 10^{-19}$   $\text{cm}^3$ , которым соответствуют линейные размеры частиц 3.4 и 7.4 нм. Число суперпарамагнитных частиц Fe и Co в единице объема равно  $n_{\text{sp Fe}} = (5.9 \pm 1.0) \times 10^{12}$  и  $n_{\text{sp Co}} = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$ , соответственно.

В целом, при 300-1220 К карбид вольфрама WC является слабым парамагнетиком. Эффекты на температурной зависимости восприимчивости нанокристаллического карбида связаны с релаксационным отжигом микронапряжений, что уменьшает вклад орбитального парамагнетизма в восприимчивость карбида n-WC и инициирует выделение примесей Fe и Co в виде суперпарамагнитных частиц. Нанокристаллический карбид n-WC сохраняет стабильный размер частиц при длительном отжиге вплоть до 1220 К, тогда как полная релаксация микронапряжений происходит уже при 600-900 К.

Пятая глава посвящена изучению влияния температуры спекания и размера частиц карбида WC на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства твердых сплавов WC - 8 вес.% Co. Для получения твердых сплавов WC – 8 вес.% Co использовали стандартную порошковую твердосплавную смесь марки BK8 производства ОАО “КЗТС”, содержащую карбид вольфрама и металлический кобальт в качестве связки, и приготовленные в данной работе такого же состава порошковые смеси: с субмикроструктурным ( $D \sim 500$  нм) карбидом WC; с нанокристаллическим ( $D \sim 55$  нм) карбидом WC, синтезированным плазмохимическим методом; с нанокристаллическим ( $D \sim 20$  нм) карбидом WC, полученным высокоэнергетическим размолотом в планетарной шаровой мельнице PM-200 Retsch; порошковую смесь WC – 8 вес.% Co, полученную высокоэнергетическим 10-часовым размолотом смеси микрокристаллических WC и Co в мельнице PM-200 Retsch при скорости вращения 500 об мин<sup>-1</sup>.

Как пример рассмотрим изменение фазового состава при спекании сплава WC – 8 вес.% Co из нанокристаллической порошковой смеси, полученной высокоэнергетическим размолотом микрокристаллической смеси. Спекание спрессованных образцов проводили в вакууме при температурах от 800 до 1600 °C.

На рис. 9 показаны рентгенограммы исходной размолотой порошковой смеси WC – 8 вес.% Co и образцов, спеченных из нее при 800, 900, 1000, 1100, 1300, 1500 и 1600 °C. На рентгенограмме исходной нанокристаллической смеси видны только очень широкие дифракционные отражения высшего карбида вольфрама WC; дифракционные отражения  $\alpha$ -Co, содержание которого в 11 раз меньше, чем содержание WC, не видны из-за их большого уширения. Из этого следует, что при размолоте уменьшился размер частиц не только карбида вольфрама, но и кобальта. По рентгеновским данным средний размер областей когерентного рассеяния в размолотой смеси не превышает 20 нм.

Спекание смеси даже при минимальной температуре 800 °C привело к появлению тройной кубической фазы  $Co_6W_6C$ , количество которой выросло при повышении температуры спекания до 900 °C. Подъем  $T_{\text{спек}}$  до 1000 °C привел к появлению тройной фазы  $Co_3W_3C$  (см. рис. 9).

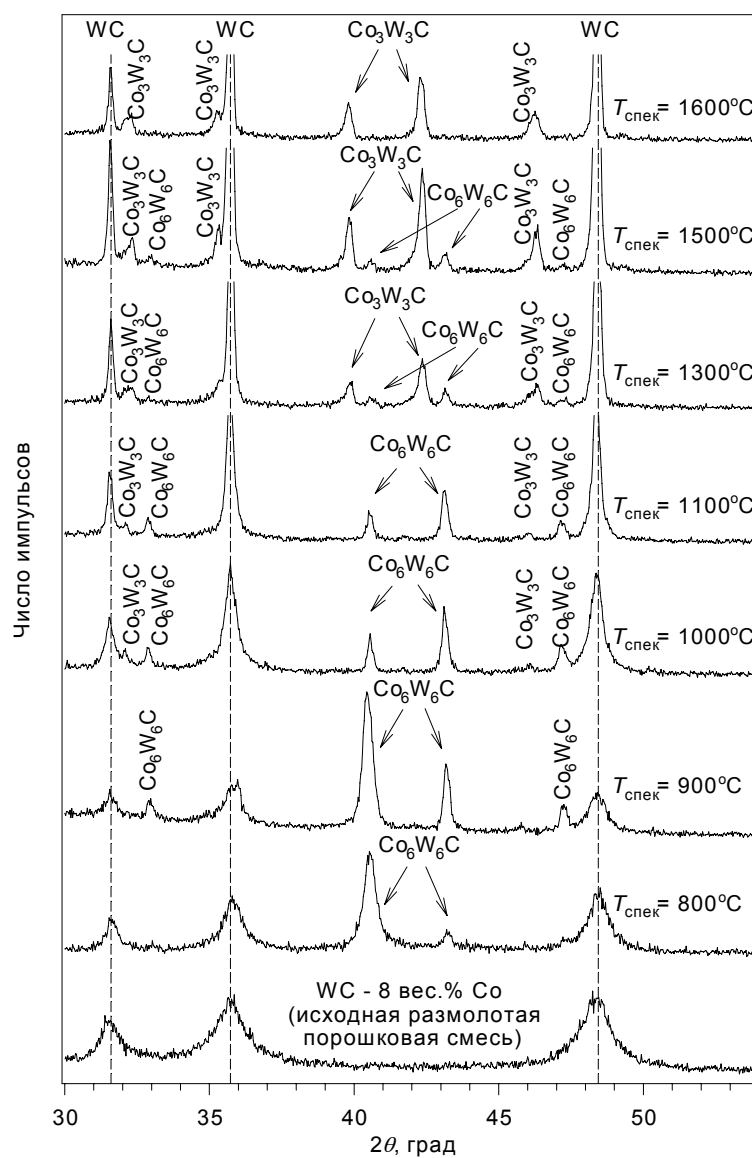


Рис. 9. Рентгенограммы нанокристаллической порошковой смеси WC-8 вес.% Co и спеченных из нее твердых сплавов

На рентгенограммах сплавов, спеченных при температуре от 1000 до 1500 °С, присутствуют дифракционные отражения фаз WC, Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C и Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, причем с ростом  $T_{\text{спек}}$  интенсивность отражений фазы Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C уменьшается, а фазы Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C - увеличивается. На рентгенограмме сплава, спеченного при температуре 1600 °С, присутствуют только сильные отражения карбида вольфрама WC и слабые отражения фазы Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C. При увеличении температуры спекания дифракционные отражения карбида вольфрама сужаются, что указывает на рост зерен карбида WC в процессе спекания, тогда как дифракционные отражения фазы Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C остаются уширенными при всех температурах спекания.

Сравнение изменения фазового состава твердых сплавов, полученных из разных по размеру частиц порошковых смесей, в зависимости от температуры спекания показывает, что в основном последовательность фазовых превращений одинакова. Но при спекании сплавов из тонкозернистых смесей образование тройных карбидных фаз происходит при меньшей температуре: например, фазы Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C и Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C появляются после спекания уже при 800 и 1000 °С, соответственно, а в случае микрокристаллической смеси ВК8 (КЗТС) эти фазы появляются после спекания при 900 и 1300 °С. Таким образом, уменьшение размера частиц порошков облегчает твердофазное взаимодействие.

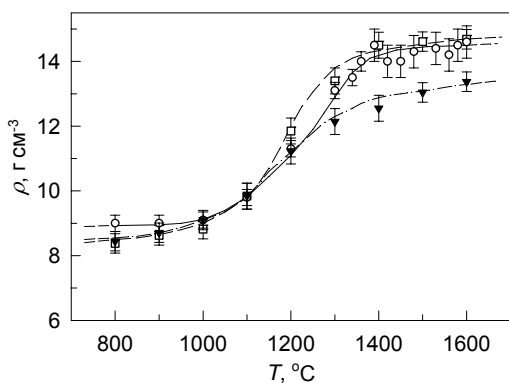


Рис. 10. Изменение плотности  $\rho$  сплавов WC – 8 вес.% Co, полученных из разных порошковых смесей, в зависимости от температуры спекания: (○) микрокристаллическая смесь ВК8 (КЗТС); (□) нанокристаллическая смесь, полученная размолотом; (▼) смесь порошков нанокристаллического карбида WC и микрокристаллического Co

Изменение плотности твердых сплавов, полученных из порошковых смесей с разными по размеру частицами, в зависимости от температуры спекания (рис. 10) показывает, что при  $T_{\text{спек}}$  до 1100 °С плотность всех сплавов практически совпадает. При температуре спекания от 1100 °С и выше наиболее плотными являются сплавы, спеченные из нанокристаллической порошковой смеси, полученной размолотом, и из стандартной смеси ВК8 (КЗТС). Плотность сплавов, спеченных из смеси микрокристаллического порошка Co с нанокристаллическим карбидом n-WC, заметно меньше. Из этого ясно, что для получения плотного твердого сплава нужно, чтобы размер частиц карбида WC и металлической связки был одного порядка: оба порошка микрокристаллические, как в смеси ВК8 (КЗТС), или оба тонкозернистые, как в размолотой нанокристаллической смеси. Интенсивное уплотнение наноструктурированного сплава начинается при температуре ~1100 °С и уже при 1200 °С его пористость составляет 19 %, а пористость сплава ВК8 (КЗТС) - 23 %. Плотность сплава из нанокристаллической смеси выходит на насыщение при 1320-1350 °С, тогда как для микрокристаллического сплава ВК8 (КЗТС) наибольшая плотность достигается при температуре выше 1380 °С. Изменения микротвердости  $H_V$  сплавов в зависимости от температуры спекания коррелируют с аналогичными зависимостями плотности.

Таким образом, из результатов определения фазового состава и плотности изученных твердых сплавов следует, что применение нанокристаллического карбида вольфрама или нанокристаллической порошковой смеси позволяет снизить оптимальную температуру спекания твердого сплава WC – 8 вес.% Co (по сравнению с микрокристаллической смесью) примерно на 80-100 °С. При одинаковых условиях спекания более высокая плотность достигается в сплаве, спеченном из однородной нанокристаллической порошковой смеси, так как в ней частицы карбида WC и кобальта Co имеют соизмеримые размеры.

Прочность на изгиб  $\sigma_{\text{изг}}$  твердых сплавов измеряли на цилиндрических стержнях. Стержни изготавливали прессованием и последующим спеканием из стандартной микрокристаллической порошковой смеси ВК8 (КЗТС) и из приготовленных в данной работе такого же состава смесей: с субмикрокристаллическим ( $D \sim 500$  нм) карбидом WC; с нанокристаллическим ( $D \sim 55$  нм) карбидом WC, полученным плазмохимическим синтезом; с нанокристаллическим ( $D \sim 20$  нм) карбидом WC, полученным размолом; из нанокристаллической смеси WC - 8 вес.% Co, полученной высокоэнергетическим 10-часовым размолом смеси микрокристаллических WC и Co. Дополнительно измерили прочность на изгиб стержня, изготовленного в ОАО МСЗ (г. Электросталь) из микрокристаллической смеси WC - 8 вес.% Co с добавкой 10 вес.% плазмохимического нанопорошка WC.

Максимальная температура спекания стержней, равная 1280 °С, была выбрана с учетом найденной оптимальной температуры спекания нанокристаллической порошковой смеси. Длина стержней составляла от 35 до 60 мм. Геометрические размеры исследованных стержней, величина разрушающей нагрузки  $F_{\text{разр}}$ , максимальная величина прогиба при разрушении  $z$  и найденная прочность на изгиб  $\sigma_{\text{изг}}$  приведены в табл. 2.

Измеренные кривые нагружения  $z(F)$  типичны для хрупких материалов, разрушение которых происходит практически без упругой деформации при достижении критической величины напряжения на изгиб, равной прочности  $\sigma_{\text{изг}}$ . Стержни из наноструктурированных сплавов в сравнении со стержнями из стандартного твердого сплава ВК8 (КЗТС) несколько более пластичны, так как при равной нагрузке  $F$  их прогиб  $z$  заметно больше: при нагрузке  $\sim 3400$  Н прогиб стержня из стандартного сплава ВК8 (КЗТС) равен  $\sim 137$  мкм, а для такого же по размерам стержня из сплава с нанокристаллическим карбидом n-WC, полученным плазмохимическим синтезом,  $z \approx 178$  мкм.

Таблица 2

Разрушающая нагрузка  $F_{\text{разр}}$ , максимальная величина прогиба при разрушении  $z$  и прочность на изгиб  $\sigma_{\text{изг}}$  стержней из твердых сплавов WC – 8 вес.% Co, полученных из твердосплавных смесей с разным размером частиц карбида WC

Порошковая смесь	Размер карбидных частиц в смеси, нм	Диаметр стержня $D$ , мм	$L$ , мм	$F_{\text{разр}}$ , Н	$z$ , мкм	$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа
Микрокристаллическая ВК8 (КЗТС)	$\sim 6000$	7.23	18	3960	161	481
Нанокристаллическая смесь, полученная размолом WC и Co	20	7.04	18	1460	94	192
Субмикрокристаллическая	500	7.16	18	2220	90	277
Плазмохимический нанокристаллический карбид n-WC и микрокристаллический Co	55	6.90	18	3470	181	485
Нанокристаллический карбид n-WC, полученный размолом, и микрокристаллический Co	20	6.94	18	690	56	94
Микрокристаллическая смесь ВК8 + 10 вес.% плазмохимического нанокристаллического карбида n-WC	две фракции с размером частиц $\sim 6000$ и 55	7.00	40	7200	350	2140

\* $L$  – расстояние между опорами при измерении прочности на изгиб

Фрактографическое исследование показало, что на поверхности излома стержня из микрокристаллической смеси ВК8 (КЗТС) присутствует такой элемент рельефа как “речной узор”, характерный для макрорубкого разрушения. Поверхность излома стержня из наноструктурированного сплава, полученного с использованием плазмохимического нанопорошка n-WC, почти идеально ровная, рельеф становится видимым только при увеличении в 1000 раз. Это указывает на наличие в наноструктурированном сплаве по меньшей мере следов микропластичности. Судя по виду изломов, разрушение происходит, в основном, по границам зерен. По-видимому, способность стержня из наноструктурированного сплава выдерживать больший изгиб при нагружении обусловлена его более тонкозернистой микроструктурой.

Как видно из табл. 2, наименьшую прочность на изгиб  $\sigma_{изг} = 94$  МПа имеет стержень, изготовленный из нанопорошка карбида n-WC, полученного разломом, и микрокристаллического кобальта. Это является следствием большой разницы в размере частиц порошков карбидной фазы и металлической связки. Наибольшую прочность на изгиб, равную 2140 МПа, показал сплав WC - 8 вес.% Co, полученный с добавкой 10 вес.% плазмохимического нанопорошка карбида вольфрама.

Микроструктура стержня из этого сплава показана на рис. 11. Как видно, в сплаве практически нет пор. Наблюдаемый рельеф микроструктуры соответствует границам зерен, разделенных кобальтовой связкой.

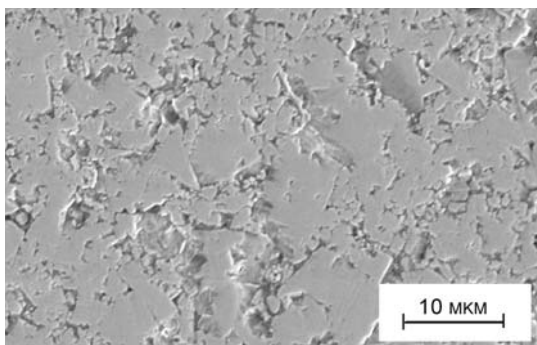


Рис. 11. Микроструктура твердого сплава WC - 8 вес.% Co, полученного из микрокристаллической смеси с добавкой 10 вес.% нанокристаллического порошка карбида вольфрама n-WC, синтезированного плазмохимическим методом

При нагружении стержня, изготовленного из этого сплава, в стержне периодически возникали трещины, не приводящие к излому, и происходила релаксация напряжений; разрушение стержня произошло только при достаточно высокой нагрузке 7200 Н.

Таким образом, введение в стандартный сплав ВК8 нанокристаллического карбида вольфрама n-WC привело к заметному росту прочности на изгиб до  $\sim 2.1$  ГПа (см. табл. 2), которая оказалась выше прочности на изгиб аналогичных стержней заводского изготовления из стандартных сплавов ВК6, ВК8 и ВК10 (для них  $\sigma_{изг} = 1.4-1.8$  ГПа). Добавка нанокристаллического карбида вольфрама n-WC в микрокристаллическую порошковую смесь уменьшила относительное содержание кобальтовой связки и обеспечила бимодальное распределение частиц карбида с большой (2-5 мкм) разницей в размерах частиц, соответствующих максимумам распределения. При спекании такой смеси образуется сплав с плотной (беспористой) однородной микроструктурой (рис. 11). Это, в свою очередь, ведет к росту прочности на изгиб. В целом из результатов измерения прочности на изгиб стержней, изготовленных из сплавов WC - 8 вес.% Co с разным размером зерен карбидной фазы следует, что уменьшение размера зерен ведет к появлению микропластичности. Лучшим вариантом является использование порошковых смесей с бимодальным распределением частиц WC, способствующим росту прочности на изгиб.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Методами плазмохимического синтеза, высокотемпературного твердофазного вакуумного спекания и высокоэнергетического размола получены высший и низший карбиды вольфрама WC и W<sub>2</sub>C с размером частиц от 20 нм до 6 мкм.
2. Экспериментально установлены зависимости размера частиц и микронапряжений от продолжительности размола порошка карбида вольфрама WC. Предложена физическая модель размола. Показано, что размер частиц после размола тем меньше, чем больше угловая скорость вращения  $\omega$  и продолжительность размола  $t$ , меньше масса  $M$  размалываемого порошка и меньше размер частиц исходного порошка. Часть энергии при размоле идет на создание микронапряжений  $\varepsilon$ , что замедляет измельчение порошка.
3. Экспериментально определен оптимальный режим размола микрокристаллического (с размером частиц  $> 1$  мкм) карбида вольфрама для получения нанокристаллического порошка с заданным средним размером частиц в пределах от 20 до 100 нм.
4. Выполнен симметричный анализ предполагаемых сверхструктур низшего карбида вольфрама W<sub>2</sub>C и предложена физически допустимая последовательность фазовых превращений в карбиде W<sub>2</sub>C, связанная с его упорядочением.
5. Методами нейтронографии и рентгенографии определена структура упорядоченной тригональной фазы  $\varepsilon$ -W<sub>2</sub>C, найден канал фазового перехода беспорядок-порядок W<sub>2</sub>C  $\rightarrow$   $\varepsilon$ -W<sub>2</sub>C и рассчитана функции распределения атомов углерода по узлам кристаллической решетки упорядоченной фазы  $\varepsilon$ -W<sub>2</sub>C. Обнаружено, что в интервале температур  $\sim 1300$ - $2700$  К тригональная фаза  $\varepsilon$ -W<sub>2</sub>C является единственной упорядоченной фазой низшего карбида W<sub>2</sub>C.
6. На фазовой диаграмме системы W – C уточнено положение границ областей гомогенности низшего гексагонального карбида W<sub>2</sub>C и нестехиометрического кубического карбида WC<sub>1-x</sub>.
7. Методом рентгеновской дифракции определены размеры областей когерентного рассеяния и величины микронапряжений в порошках карбидов вольфрама, полученных разными методами. На основе сопоставления результатов рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и седиментационного анализа показано, что наночастицы порошков WC сильно агломерированы.
8. Показано, что уменьшение среднего размера частиц порошков карбида вольфрама до 20 нм приводит к снижению температуры их окисления на 100 К и сопровождается увеличением скорости окисления.
9. Установлено, что в области температур 300-1220 К высший карбид вольфрама WC в микрокристаллическом и нанокристаллическом состояниях является слабым парамагнетиком. Эффекты, наблюдаемые на температурной зависимости магнитной восприимчивости нанокристаллического карбида вольфрама, связаны с релаксационным отжигом микронапряжений, который снижает вклад орбитального парамагнетизма в восприимчивость нанокристаллического карбида WC и инициирует выделение растворенных примесей Fe и Co в виде суперпарамагнитных частиц.
10. Показано, что нанокристаллический порошок WC сохраняет стабильный размер частиц  $\sim 50$  нм при длительном отжиге при температуре до 1200 К, тогда как полная релаксация микронапряжений происходит при температуре 900 К.
11. Изучено влияние температуры спекания на фазовый состав, микроструктуру, плотность и микротвердость твердых сплавов WC - 8 вес.% Co, полученных из микрокристаллических, субмикрокристаллических и нанокристаллических порошковых смесей карбида вольфрама и кобальта. Установлено, что применение нанопорошков карбида вольфрама снижает температуру спекания твердых сплавов примерно на 100 К и обеспечивает тонкозернистую микроструктуру сплава. Установлено, что наиболее оп-

тимально получать наноструктурированные твердые сплавы из смеси нанокристаллических WC и Co.

12. Использование смеси микрокристаллического и нанокристаллического порошков карбида вольфрама для получения твердых сплавов WC - Co благодаря бимодальному распределению частиц WC позволяет повысить плотность твердого сплава и его прочность на изгиб.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Gusev A., Kurlov A., Lipatnikov V., Rempel A. Atomic ordering as a new method of producing a nanostructure in solids. In: X Asia-Pacific Academy of Materials Topical Seminar "Nanoscience and Technology", devoted to 10<sup>th</sup> anniversary of APAM / Proceedings (2-6 June, 2003 Novosibirsk, Russia). Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 2003. P.380-381.
2. Курлов А.С., Борисенко Н.И., Молдавер В.А., Валеева А.А., Ремпель А.А. Аттестация твердых сплавов, полученных с использованием нанокристаллического порошка карбида вольфрама WC. В кн.: XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии / Материалы и нанотехнологии (г. Казань, 21-26 сентября 2003 г.). Тезисы докладов. Казань: РАН, 2003. Т.3. С.358.
3. Курлов А. С., Ремпель А. А., Гусев А. И. Композиционный твердый сплав на основе карбида WC. В кн.: Керамика и композиционные материалы (тезисы докладов V Всероссийской конференции, Сыктывкар, 20-27 июня 2004 г.). Сыктывкар, Коми научный центр УрО РАН, 2004. С.188.
4. Rempel A.A., Belova N. S., Kurlov A. S., Valeeva A. A. Synthesis, structure and properties of advanced nanocrystalline ceramics: carbides, oxides and sulfides. In: 7<sup>th</sup> Intern. Conf. On Nanostructured Materials NANO 2004 (June 20-24, 2004, Wiesbaden, Germany). Wiesbaden, 2004. P.307
5. Лебедев А. В., Молдавер В. А., Курлов А. С., Ремпель А. А. Нанокристаллические порошки системы W-C-Co, полученные плазмохимическим методом. В кн.: Химия твердого тела и функциональные материалы / тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2004» (25-28 октября 2004 г., Екатеринбург). Екатеринбург: УрО РАН, 2004. С.237.
6. Гусев А. И., Курлов А. С., Липатников В. Н., Ремпель А. А. Атомное упорядочение – новый метод создания наноструктуры в твердом теле. Журнал структурной химии. 2004. Т.45. Приложение. С.15-23.
7. Курлов А. С., Назарова С. З., Ремпель А. А. Получение, структура и свойства нанокристаллического карбида вольфрама. В кн.: Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов / тезисы докладов X международного семинара «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов – ДСМСМС-2005» (Екатеринбург – Новоуральск, 18-22 апреля 2005 г.). Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2005. С.133-134.
8. Гусев А. И., Курлов А. С. Твердые сплавы сегодня и завтра. Металлы Евразии. 2005. № 2. С.42-45.
9. Курлов А. С., Гусев А. И. Уточнение положения кубического карбида  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub> на фазовой диаграмме системы W – C. В кн. XV Международная конференция по химической термодинамике в России / тезисы докладов (27 июня – 2 июля 2005 г., Москва). М.: МГУ, 2005. С.251.
10. Курлов А. С. Особенности получения нанокристаллического карбида вольфрама WC с помощью размола. В кн. Термодинамика и материаловедение / тезисы докладов пятого семинара СО РАН – УрО РАН (26 – 28 сентября 2005 г., Новосибирск). Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005. С.115.



11. Курлов А. С., Назарова С. З., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость карбида вольфрама: релаксационные и примесные эффекты. Письма в ЖЭТФ. 2005. Т.82. № 8. С.567-572.
12. Курлов А. С., Назарова С. З., Ремпель А. А. Получение, структура и свойства нанокристаллического карбида вольфрама. В кн.: Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. Т.1. С.59-67.
13. Курлов А. С., Назарова С. З., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость и термическая стабильность нанокристаллического карбида вольфрама. Доклады Академии наук. 2005. Т.405. № 2. С.218-223.
14. Курлов А. С., Ремпель А. А. Спекание, микроструктура и микротвердость сплава WC – Co. В кн.: Тезисы докладов V школы-семинара «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения» (18-22 ноября 2005 г., г. Звенигород). М.: МГУ, 2005. С.40.
15. Курлов А. С. Магнитная восприимчивость нанокристаллического карбида вольфрама. В кн.: Физика и химия наноматериалов: сборник материалов международной школы-конференции молодых ученых (13-16 декабря 2005 г., Томск, Россия). Томск: Томский государственный университет, 2005. С.643-646.
16. Курлов А. С., Гусев А. И. Карбиды вольфрама и фазовая диаграмма системы W - C. Неорганические материалы. 2006. Т.42. № 2. С.156-163.
17. Курлов А. С. Фазовые превращения при спекании сплава WC – Co. В кн.: Тезисы докладов научной конференции «Демидовские чтения на Урале» (2-3 марта 2006 г., Екатеринбург). Екатеринбург: Уральский государственный университет, 2006. С.172-173.
18. Kurlov A. S. Precise method for determining the particle size, microstrain and inhomogeneity in bulk and dispersed nanostructured substances. In: Book of abstracts of Topical Meeting of the European Ceramic Society “Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites” (Saint-Peterburg, Russia, June 27-29, 2006). Saint-Peterburg: Russian Academy of Sciences, Institute of Silicate Chemistry of the RAS, 2006. P.110.
19. Курлов А. С., Гусев А. И. Фазовые равновесия в системе W – C и карбиды вольфрама. Успехи химии. 2006. Т.75. № 7. С.687-708.
20. Курлов А. С., Гусев А. И. Упорядочение в низшем карбиде вольфрама W<sub>2</sub>C. В кн.: 9-й Международный симпозиум “Упорядочение в металлах и сплавах” – ОМА-9 (12-16 сентября 2006 г., г. Ростов-на-Дону - Лоо) / Труды симпозиума. Ростов: Ростовский гос. технический университет, 2006. Т.2. С.36-39.
21. Курлов А. С., Назарова С. З., Ремпель А. А. Структура и свойства карбида вольфрама WC различной дисперсности. В кн.: Термодинамика и материаловедение / тезисы докладов шестого семинара СО РАН – УрО РАН (17-19 октября 2006 г., Екатеринбург). Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. С.96.
22. Гусев А. И., Курлов А. С. Упорядочение низшего карбида вольфрама W<sub>2</sub>C. Письма в ЖЭТФ. 2007. Т.85. № 1. С.40-45.