

Получение субмикронных и наноструктурных вольфрамкобальтовых порошков методом диспергирования и твердых сплавов из них

Т. Б. Ершова, М. И. Дворник, А. В. Зайцев, А. Д. Верхотуров

Исследованы структура и свойства субмикронных вольфрамкобальтовых порошков, полученных методами измельчения. Проведено комплексное исследование кинетики измельчения порошка WC – 6 % Co в планетарной шаровой мельнице на различных структурных уровнях: агломерат, частица, фаза, зерно. На основе экспериментально полученной кинетики рассчитаны скорость роста площади поверхности и соответствующие скорости запасаения энергии в начальный период измельчения для вольфрамкобальтовых частиц, зерен WC и поверхностей разделов фаз WC/WC и WC/Co. Показано, что скорость роста поверхностей падает в результате ускорения процесса их коалесценции. Исключением является процесс роста поверхности раздела фаз WC/Co, который происходит линейно. Оценены предельные значения площадей поверхностей частиц, фаз и зерен при стремлении к которым скорость роста поверхности стремится к 0. Методами порошковой металлургии с использованием докарбидизации в процессе спекания с гомогенизирующей выдержкой и введением стабилизирующей добавки из измельченных нанодисперсных порошков получены образцы твердого сплава. Показано, что за счет использования измельченных порошков и добавки ингибиторов роста зерен размер зерен в сплавах уменьшается до 0,8 мкм, что приводит к повышению твердости и микротвердости до 90,5 HRA и 17,3 ГПа, соответственно. Снижение пористости и концентрации η-фазы в процессе докарбидизации приводит к повышению прочности от 880 до 1640 МПа.

Ключевые слова: вольфрамкобальтовые порошки твердого сплава, механическое диспергирование, дисперсность, субмикронный твердый сплав, свойства.

Введение

Спеченные вольфрамкобальтовые твердые сплавы широко находят применение в различных областях промышленности (обработка металлов резанием, штамповка, деревообработка и т.д.) [1]. В последние годы наблюдается быстрый рост научного и промышленного интереса к материалам с ультра-мелкозернистым строением — субмикронным и наноструктурным материалам, обеспечивающим существенное увеличение их физико-химических и механических свойств. Одна из проблем, возникающая при создании высокопрочных твердых сплавов — получение субмикронных и наноструктурных порошков исходных компонентов. Известные способы получения таких порошков [2] сложны, дорогостоящи и дают довольно широкий диапазон распределения частиц по размерам. Определенную

перспективу в этом плане могут дать относительно простые и экономичные методы механического диспергирования, где в качестве исходных материалов используют как стандартные порошки, так и компактные образцы, в том числе отходы твердых сплавов.

Цель работы — получение вольфрамкобальтовых порошков ультра-нанометрового диапазона и твердых сплавов из них с повышенными свойствами.

Материалы и методики

В качестве исходного материала для измельчения использовали дробленый порошок твердого сплава ВК6 ГОСТ 3882-74, состоящий из карбида вольфрама (94%) и кобальта (6%). Размер частиц исходного порошка составлял 630 мкм. Измельчение проводили в планетарной шаровой мельнице Retsch PM-400 в

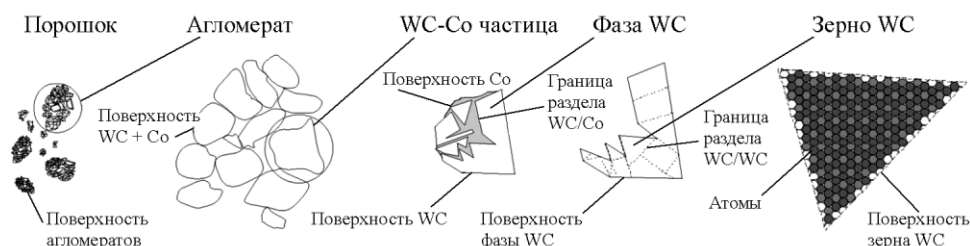


Рис. 1. Структура WC-Co порошка: агломерат, частица, фаза, зерно WC.

течение 10, 20, 40, 80, 160, 320 мин, при постоянной частоте вращения равной 250 об./мин в среде изопропилового спирта. Для предотвращения окисления измельчаемого материала внутреннее пространство размольного стакана заполняли аргоном.

Исследования микроструктуры, морфологического, состава порошков проводили методами оптической, растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, спектральным анализом. Гранулометрические характеристики определяли методами лазерной дифрактометрии, удельную поверхность — методом газовой адсорбции, основанном на теории Брунауэра, Эммета, Тэйлера (БЭТ). Средний размер различных структурных составляющих (агломерат, частица, фаза, зерно) вольфрамкобальтового порошка рассчитывали в предположении, что все они имеют сферическую форму:

$$d_{\text{ср}} = \frac{6}{S\rho},$$

где S — удельная поверхность порошка; ρ — плотность порошка

Размер агломератов определяли методом лазерной дифракции, размер частиц — методом газовой адсорбции. Далее из частицы WC – Co удаляли травлением Co. Размер фазы WC определяли методом газовой адсорбции. Размер зерен измеряли

по уширению пиков когерентного рассеяния на дифрактограммах.

Гранулирование, прессование и спекание порошков для получения твердого сплава проводили по технологии порошковой металлургии с докарбидизацией в процессе спекания. Механические свойства спеченных твердых сплавов определяли по стандартным методикам.

Результаты и обсуждение

Механические методы измельчения применяют как для измельчения стандартных порошков, так и компактных материалов, в том числе отходов, образующихся на всех стадиях получения, обработки и эксплуатации твердых сплавов. Ранее были исследованы процессы разупрочнения компактных образцов твердых сплавов для последующего дробления в истирателе и измельчения в энергонасыщенной шаровой мельнице [3].

Собственно измельчение заключается в увеличении удельной поверхности частиц, на которое приходится, по нашим оценкам, около 0,5 % затрачиваемой энергии ($\approx 76\%$ — тратится в трансмиссии мельницы, $\approx 23,5\%$ — потребляется мелющими телами и стаканом).

Структура вольфрамкобальтового порошка (рис. 1), состоит из агломератов WC – Co-частиц, в свою очередь частицы состоят из фаз, а фазы из зерен.

Таблица 1

Удельные поверхности разных структурных уровней WC-Co порошка

№	Время, с	Удельная поверхность			
		WC – Co частиц (агломератов), метод лазерной дифракции, $S_{\text{WC+Co}}$, $\text{м}^2/\text{м}^3$, 10^{-6}	WC – Co частиц, метод БЭТ, $S_{\text{WC+Co}}$, $\text{м}^2/\text{м}^3$, 10^{-6}	WC-фазы, метод БЭТ, $S_{\text{WC-фазы}}$, $\text{м}^2/\text{м}^3$, 10^{-6}	WC – Co зерен, метод рентгеновской дифракции, $S_{\text{WC-зерна}}$, $\text{м}^2/\text{м}^3$, 10^{-6}
	0	0,011 ± 0,05	0,02 ± 0,02	6,9 ± 1,3	63 ± 23
2	600	3,81 ± 0,53	6,75 ± 0,82	16,8 ± 1,8	86 ± 24
3	1200	4,93 ± 0,51	16,80 ± 1,01	28,4 ± 2,4	124 ± 24
4	2400	5,84 ± 0,35	27,15 ± 1,30	47,3 ± 3,7	227 ± 31
5	4800	6,45 ± 0,92	49,50 ± 2,47	74,10 ± 6,18	348 ± 39
6	9600	8,95 ± 0,65	65,55 ± 3,28	122,62 ± 9,4	594 ± 50
7	19200	10,18 ± 0,46	76,05 ± 3,80	184,70 ± 13,0	810 ± 57

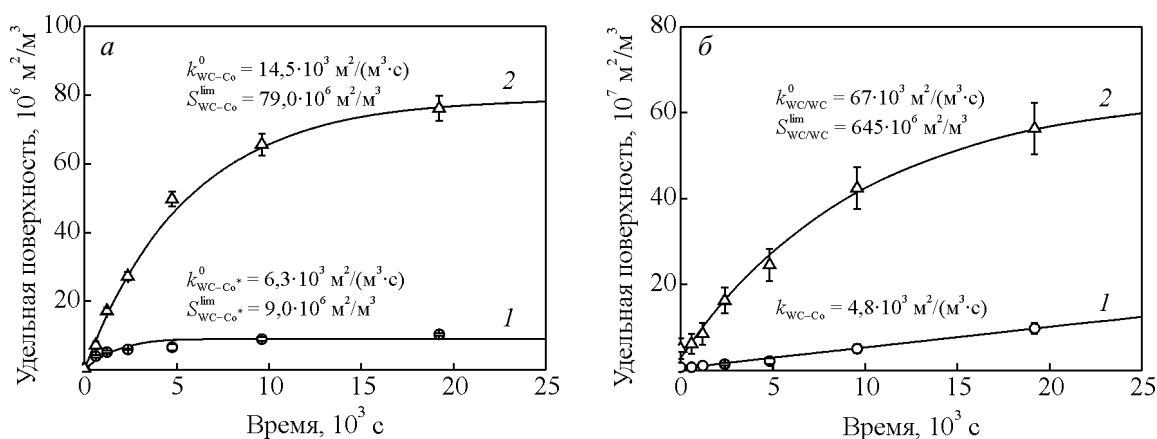


Рис. 2. Удельная площадь поверхности: а – агломератов WC-Co частиц по результатам измерения оптическим методом (1) и WC-Co частиц методом BET (2); б – удельная поверхность контакта WC-Co (1) и контакта WC/WC (2).

В табл. 1 представлены значения удельной поверхности границ раздела WC/Co и WC/WC по отношению к полному объему частиц порошка, рассчитанные на основе полученных экспериментальных данных удельной поверхности фазы WC, зерен WC и внешних удельных поверхностей WC и Co:

$$S_{WC/Co} = S_{WC-фаза} V_{WC} - S_{WC}, \quad (1)$$

$$S_{WC/WC} = S_{WC-зерен} V_{WC} - S_{WC} - S_{WC/Co}, \quad (2)$$

где $S_{WC-фаза}$ — удельная площадь поверхности фазы WC, измеренной методом БЭТ после удаления Co соляной кислотой; $S_{WC-зерен}$ — удельная площадь поверхности зерен WC, рассчитанная методом Стокса – Вильсона по уширению рентгеновских линий на дифрактограммах.

Частицы WC – Co, фаза WC и зерно WC имеют различный удельный вес, поэтому использование в качестве площади удельной поверхности $\text{см}^2/\text{см}^3$ более корректно и отражает физический смысл этой величины.

В процессе измельчения энергия запасается в порошке в виде внешних поверхностей WC и Co, а также в виде внутренних поверхностей границ раздела WC/Co и WC/WC. Кинетика роста указанных поверхностей представлена на рис. 2а, б.

Согласно экспериментальным и литературным данным, на начальных этапах измельчения рост удельной поверхности WC-Co частиц идет линейно. При приближении к ультра- и нанометровому диапазону размеров существенное влияние на процесс измельчения оказывают такие факторы как коалесценция и упрочнение измельчаемых частиц. Когда скорость роста поверхности не замедляется упрочнением или коалесценцией, удельная поверхность (S_x) растет линейно:

$$S_x(t, k_x, S_x^0) = S_x^0 + k_x t, \quad (3)$$

где t — время измельчения, S_x^0 — удельная поверхность исходного порошка, k_x — скорость роста удельной поверхности, x — описываемая поверхность.

Ускорение процесса коалесценции и упрочнение частиц приводят к замедлению процесса измельчения, удельная поверхность при этом стремится к предельной величине — S_x^{lim} . Если допустить, что скорость роста поверхности линейно уменьшается при увеличении площади поверхности, то кинетику роста поверхности можно представить следующим образом:

$$S_x(t, k_x^0, S_x^0, S_x^{\text{lim}}) = S_x^{\text{lim}} - (S_x^{\text{lim}} - S_x^0) \exp\left(-\frac{k_x^0 t}{S_x^{\text{lim}}}\right), \quad (4)$$

где k_x^0 — исходная скорость роста удельной поверхности при отсутствии коалесценции и упрочнения. В результате морфологического и спектрального анализов измельченных WC – Co порошков определено, что на поверхности частиц исходного порошка расположена кобальтовая фаза и выступающие зерна карбида вольфрама. Массовое содержание кобальта в большинстве измельченных частиц находится в пределах от 3 до 35% и около 30% частиц не содержат кобальта, что вероятно связано с нехваткой кобальта для покрытия этих частиц. Средняя массовая доля кобальта на поверхности частиц всех порошков составляет $6 \pm 1\%$.

Удельная поверхность измельченных порошков по результатам измерений оптическим методом оказалась значительно меньше, чем по результатам

адсорбционного метода (рис. 2а). Отличие первоначальной скорости роста удельной поверхности более чем в 2 раза можно объяснить тем, что при оптическом измерении не учитывается форма частиц. В измельченных порошках это отличие достигает 7 – 9 раз, что можно объяснить формированием агломератов, диаметр которых при измерении оптическим методом принимается за диаметр частиц.

Таким образом, процесс формирования агломератов ограничивает рост удельной поверхности по данным оптического метода, в то время как метод БЭТ дает достоверное описание. Как видно из рис. 2а, рост удельной поверхности изначально происходит линейно до $6,5 \cdot 10^7 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и в соответствии с предложенной моделью (2) ограничен значением $\sim 77,5 \text{ м}^2/\text{м}^3$, что соответствует среднему диаметру частиц 77 нм.

Удельная поверхность раздела WC/WC вначале растет линейно со скоростью $67 \cdot 10^3 \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$, и постепенно замедляется, стремясь к предельному значению $6,45 \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{м}^3$ (рис. 2б). Так как формирование границы WC/WC не требует большой концентрации энергии, то замедление роста этой поверхности можно объяснить лишь ускорением процесса коалесценции зерен WC. Согласно полученным данным поверхность раздела WC/Co линейно возрастает со скоростью $4,8 \cdot 10^3 \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$ без заметного замедления. Отсутствие замедления показывает, что в процессе измельчения не наблюдается коалесценции зерен WC через кобальтовую фазу, и не затрудняется формирование поверхности WC/Co даже при замедлении роста других поверхностей.

Поверхность WC/Co растет за счет налипания кобальта на поверхность WC и за счет проникновения кобальта в прослойки WC/WC. Оба эти варианта осуществимы, так как энергии поверхности WC (около $2,8 \text{ Дж}/\text{м}^2$) и энергия поверхности высокоугловых границ WC/WC (от $1,9$ до $2,7 \text{ Дж}/\text{м}^2$) в несколько раз превышает энергию поверхности границы раздела WC/Co (от $0,5$ до $1,0 \text{ Дж}/\text{м}^2$). Таким образом, формирование двух поверхностей WC/Co будет энергетически выгоднее сохранения поверхности

WC/WC, энергия которых достигает $1,0 - 2,0 \text{ Дж}/\text{м}^2$. Процесс роста поверхности WC/Co будет ограничен лишь количеством кобальта.

Общая энергия, запасенная во всех поверхностях и границах разделов составляет около $P_S = 60,4 \pm \pm 16 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$.

Экспериментально определено, что длительное измельчение мелкодисперсного порошка карбида вольфрама со средним размером частиц $1,2 \text{ мкм}$ в течение 160 мин с частотой вращения барабана 250 об./мин , соотношение размольные тела: измельчаемый материал = $75:1$ позволяет получить ультрадисперсный порошок с максимальной удельной поверхностью $44,4 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и средним диаметром частиц 144 нм .

Твердый сплав, полученный из измельченного порошка WC – 6 % Co (160 мин измельчения, размер зерна 144 нм) имеет повышенную твердость (HRA = $90,5 \text{ ГПа}$ против $87,5 \text{ ГПа}$ у стандартного твердого сплава BK6) и пониженную прочность. Уменьшение дисперсности исходных порошков, а, следовательно, увеличение их удельной поверхности приводит к уменьшению толщины кобальтовых прослоек и также способствует снижению прочности. Как известно, на прочность твердых сплавов значительное влияние оказывают дефекты (поры, включения графита, вредная η -фаза, представляющая собой сложные кубические карбиды вольфрамокобальта $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}$), которые появляются при использовании традиционной технологии спекания. Поэтому вопрос о прочности субмикронных твердых сплавов остается открытым [4,5] и требует дополнительных исследований. В процессе спекания происходит рост зерен до $1 - 2 \text{ мкм}$, для предотвращения которого требуется применение интенсифицирующих методов (например, горячее изостатическое прессование) [6], что не всегда экономически оправдано, или стабилизирующих добавок, препятствующих росту зерна, таких как Cr_3C_2 . Кроме того, в процессе измельчения, хранения и транспортировки субмикронных порошков происходит их окисление, что требует дополнительных технологических операций (например, карбидизация в процессе спекания с гомо-

Таблица 2

Свойства полученных партий образцов субмикронного твердого сплава WC – 8 Co – 1 C₃C₂

№ партии	Максимальный размер пор в изломе, мкм	Объемная доля свободного углерода, %	Объемная доля η -фазы, %	Прочность, МПа	Твердость, HRA	Микротвердость, ГПа	Средний размер зерен, мкм	Пористость, %
1	32	—	$6,5 \pm 0,5$	880 ± 314	$88,8 \pm 1,6$	$15,5 \pm 0,8$	$0,7 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$
2	21	$2,0 \pm 0,5$	—	1580 ± 129	$89,7 \pm 0,3$	$16,3 \pm 1,0$	$0,8 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,5$
3	20	$< 0,5$	$< 0,5$	1640 ± 108	$90,5 \pm 0,1$	$17,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$

генизирующей выдержкой), позволяющая получать субмикронные твердые сплавы с минимальным количеством дефектов по традиционной технологии порошковой металлургии [7]. Из измельченного в планетарной шаровой мельнице Retsch PM400 исходного порошка карбида вольфрама со средним диаметром частиц 0,15 мкм, смешанного с порошками Co (8 масс.%) и Cr₃C₂ (1 масс.%) с использованием технологической схемы, включающей карбидизацию образцов в процессе спекания с гомогенизирующей выдержкой, были получены образцы субмикронного твердого сплава (средний размер зерен в образцах не превышал 0,8 мкм) в виде штабиков с размерами 20 × 6,5 × 5,25 мм, масса одного образца составляла 12,8 ± 0,1 г. Образцы субмикронного твердого сплава имеют минимальное содержание (менее <0,5%) дефектов (η-фазы, пор, графита) и обладают наивысшими значениями прочности (табл. 2).

Выводы

1. Проведено комплексное исследование кинетики измельчения порошка WC – 6% Co в планетарной шаровой мельнице на различных структурных уровнях: агломерат, частица, фаза, зерно, и оценены их пределы измельчения (средний диаметр), обусловленные равенством скоростей образования новой поверхности и коагуляции структурных элементов порошка. Показано, что линейный рост площади поверхностей WC, Co, WC/WC замедляется при приближении к своим предельным значениям.

2. Экспериментально определено, что длительное измельчение мелкодисперсного порошка карбида вольфрама WC6 со средним размером частиц 1,2 мкм в течение 160 мин с частотой вращения барабана 250 об./мин, соотношения размольные тела: измельчаемый материал = 75:1 позволяет получить ультрадисперсный порошок с максимальной удельной поверхностью 44,4 · 10⁶ м²/м³ и средним диаметром частиц 144 нм.

3. Из измельченных нанодисперсных порошков твердого сплава WC8 методами порошковой металлургии с использованием докарбидизации в процессе спекания с гомогенизирующей выдержкой и введением стабилизирующих добавок получены образцы субмикронных твердых сплавов, обладающие повышенной прочностью (1640 МПа).

Работа выполнена при поддержке гранта № 9.251.2014/К, код проекта 251

Литература

1. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСИС, 2001, 452 с.
2. Haglund S., Agren J. W content in Co binder during sintering of WC-Co. Acta Metallurgica, 1998, vol. 45, No. 6, p. 1801 – 2807.
3. Дворник М.И., Ершова Т.Б., Верхотуров А.Д., Метлицкая Л.П., Пячин С.А. Разупрочнение отходов твердых сплавов закалкой для последующего дробления. Перспективные материалы, 2008, № 5, с. 89 – 91.
4. Курлов А.С., Ремпель А.А., Leenaers A., Van Der Bergh S. Прочность на изгиб и микротвердость твердых сплавов WC – 10 % Co на основе порошков разной дисперсности. Материаловедение, 2009, № 4, с. 18 – 21.
5. Seung I. Cha, Soon H. Hong, Gook H. Ha and Byung K. Kim. Microstructure and mechanical properties of nanostructured WC-10Co cemented carbides. Scripta mater., 2001, v. 44, p. 1535 – 1539.
6. Mu-Jen Yang, Randall M. German. Nanophase and superfine cemented carbides processed by powder injection molding. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1998, v. 16, p. 107 – 117.
7. Дворник М.И., Зайцев А.В., Ершова Т.Б. Повышение прочности и твердости субмикронного твердого сплава WC – 8 % Co – 1 % Cr₃C₂ за счет “докарбидизации” в процессе спекания. Вопросы материаловедения, 2011, № 4(68), с. 81 – 88.

References

1. Panov V.S., Chuvilin A.M. *Tekhnologiya i svoystva spechennykh tverdykh spлавov i izdely iz nikh* [Technology and properties of sintered solid alloys and articles]. Moscow, MISIS Publ., 2001, 452 p.
2. Haglund S., Agren J. W content in Co binder during sintering of WC – Co. Acta Metallurgica, 1998, vol. 45, no. 6, pp. 1801 – 2807.
3. Dvornik M.I., Yershova T.B., Verkhoturov A.D. et al. Razuprochneniye otkhodov tverdykh spлавov zakalkoy dlya posleduyushchego drobleniya [Weakening of hard alloy waste by etching for subsequent crushing]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials*, 2008, no. 5, pp. 89 – 91.
4. Kurlov A.S., Rempel A.A., Leenaers A., Van Der Bergh S. Prochnost na izgib i mikrotverdost tverdykh spлавov WC – 10 % Co na osnove poroshkov raznoy dispersnosti [Bend strength and micro-hardness of WC – 10 % Co hard alloys based on different dispersion powders]. *Materialovedeniye — Material science*, 2009, no. 4, pp. 18 – 21.
5. Seung I. Cha, Soon H. Hong, Gook H. Ha and Byung K. Kim. Microstructure and mechanical properties of nanostructured WC – 10 Co cemented carbides. Scripta mater., 2001, vol. 44, pp. 1535 – 1539.
6. Mu-Jen Yang, Randall M. German. Nanophase and superfine cemented carbides processed by powder injection

molding. International Journal of refractory metals & hard materials, 1998, vol. 16, pp. 107 – 117.

7. Dvornik M.I., Zaytsev A.V., Yershova T.B. Povysheniye prochnosti i tverdsti submikronnogo tverdogo splava WC – 8 % Co – 1 % Cr₃C₂ za schet “dokarbidizatsii” v

protseste spekaniya [Increase of strength and hardness of WC – 8 % Co – 1 % Cr₃C₂ submicron hard alloy by pre-carbonization during sintering]. *Voprosy materialovedeniya — Issues of materials science (Inorganic materials: Applied research)*, 2011, no. 4(68), pp. 81 – 88.

Статья поступила в редакцию 22.04.2014 г.

Ершова Татьяна Борисовна — ФГБУН Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН (г. Хабаровск), доктор технических наук, заместитель директора по научной работе, специалист в области физикохимии неорганических материалов. E-mail: secretar@im.febras.net.

Дворник Максим Иванович — ФГБУН Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН (г. Хабаровск), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: Maxxxx80@mail.ru.

Зайцев Алексей Владимирович — ФГБУН Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН (г. Хабаровск), старший инженер, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: alex-im@mail.ru.

Верхотуров Анатолий Демьянович — ФГБУН Институт водных и экологических проблем ДВО РАН (г. Хабаровск), доктор технических наук, профессор, специалист в области материаловедения. E-mail: verhoturov36@mail.ru

Obtaining of hard alloys from sub-micron nanostructure tungsten contain powders

T. B. Ershova, M. I. Dvornik, A. V. Zaytsev, A. D. Verhoturov

Research of structure and properties of submicron tungsten-cobalt powders obtained by milling methods was made. A complex research of the milling kinetics of the WC – 6 % Co powder was made in planetary ball mill at different structure levels: agglomerate, particle, phase, grain. On the base of the experimentally obtained kinetics the rates of the surface area growth and the energy storing during initial period of the milling were calculated for tungsten-cobalt particles, WC grains, WC/WC and WC/Co surfaces. It is shown that growth rate of the surfaces falls due to acceleration of the coalescence process. Exception to the rule is the process of the WC/Co surface area growth which stays linear. The limit values of the surface areas of particles, phases and grains tend to which the rate of surface area growth tends to 0 were estimated. By powder metallurgy using additional carbonization during sintering with homogenizing and stabilizing doping the samples of hard alloys were obtain from the milled nanosized powders. It is shown that through the use of milled powders and grain growth inhibitors adding the grain size in the alloys is decreased to 0.8 micron, which increases the hardness and microhardness up to 90,5 HRA and 17,3 GPa, respectively. Reduced porosity and 3-phase concentration because of additional carbonization leads to an increase in strength from 880 MPa to 1640 MPa.

Keywords: tungsten containing powders, hard alloys, mechanical dispergation, dispersion, submicronic hard alloys, properties.

Ershova Tatyana — Far eastern branch of RAS, Khabarovsk scientific center, Institute for materials studies, DrSci (Eng.), deputy director, e-mail: secretar@im.febras.net.

Dvornik Maksim — Far eastern branch of RAS, Khabarovsk scientific center, Institute for materials studies, PhD, senior researcher, e-mail: Maxxxx80@mail.ru.

Zaitsev Aleksey — Far eastern branch of RAS, Khabarovsk scientific center, Institute for materials studies, DrSci (Eng.), senior engineer, e-mail: alex-im@mail.ru.

Verkhoturov Anatoly — Far eastern branch of RAS, Khabarovsk scientific center, Institute of water and ecological problems, DrSci (Eng.), professor, e-mail: verhoturov36@mail.ru.