

КАРБИДЫ ВОЛЬФРАМА (диаграмма состояния, кристаллическое и электронное строение структурных фаз системы W-C). ОБЗОР, Ч. I.

Полученный впервые в 1893 г. карбид вольфрама до настоящего времени остается основным компонентом металлокерамических твердых сплавов, широко используемых как в металлообработке, так и в других отраслях промышленности.

Результаты исследований, опубликованных до 1973 г., по карбидам вольфрама были обобщены и изложены в работах [1, 2]

Вместе с тем, теоретический и практический интерес к диаграмме состояния W-C и свойствам карбидов вольфрама не снижается. С учетом этого, в настоящей работе был выполнен анализ периодической литературы по данной проблеме за более чем тридцатилетний период (1973 – 2011 г.г.).

Установлено, что за этот период по данным журналов «Порошковая металлургия», «Сверхтвердые материалы», Реферативного журнала «Металлургия» (подраздел «Порошковая металлургия»), сети Интернет а также отдельных справочников и монографий, непосредственно системе W-C, по структурам и свойствам ее фаз (W_2C ; WC; WC_{1-x}) было посвящено около 500 работ.

Однако и по настоящее время природа свойств карбидов вольфрама и, в особенности, монокарбида WC, продолжают оставаться объектом исследований.

Ретроспективный анализ исследований диаграммы состояния W-C показал, что разработанные современные способы получения и исследования карбидов вольфрама позволили определить новые данные и уточнить существующие, однако принципиально новых открытий в системе W-C не установлено.

Наиболее последовательные и углубленные исследования системы W-C и ее структурных фаз в рассматриваемый период времени были выполнены школой ЕРЕМЕНКО В.Н., ВЕЛИКАНОВОЙ Т.Я. [3-5] в г. Киеве. Обширные исследования по данной теме проводились также в институте химии твердого тела Уральского отделения Российской академии Наук (г. Екатеринбург) [6-8].

Уточненная диаграмма состояния W-C по результатам исследований Т.Я.ВЕЛИКАНОВОЙ с сотрудниками [3] представлена на рис. 1. Исследования проводились на отожженных опытных образцах W_2C .

Для исследования структуры фаз системы W-C (в области 24-48 ат. % углерода) в [3] использовали порошок вольфрама (примеси, % по массе: углерод – 0,05; кислород – 0,42; азот – менее 0,002; суммарное количество кремния, магния, алюминия, молибдена, железа, меди – менее 0,004). Монокарбид вольфрама WC содержал % масс.: C – 6,3; O₂ – 0,05; N – менее 0,002 (суммарное количество Si, Mg, Al, Ti, Cr, Mn,

В работе [3] уточнялись сведения о количестве, типе и температурных пределах существования модификаций W_2C .

Авторами [3] на основании полученных собственных результатов и анализа литературных данных сделаны следующие выводы:

- карбид W_2C имеет две стабильные гексагональные модификации с неупорядоченной структурой типа L'_3 (от 2785 °C до ~1850 °C) и типа $\varepsilon-Fe_2N$ (от 1850 °C до 1250 °C);
- при 1250 °C происходит эвтектоидный распад фазы W_2C на вольфрам и монокарбид вольфрама ($\langle W_2C \rangle \leftrightarrow \langle W \rangle + WC$). Содержание углерода – 32% ат.;
- распад W_2C реализуется очень медленно, с образованием W_2C с ромбической упорядоченной структуры типа $\varepsilon-Fe_2N$ как промежуточного продукта.

Периоды кристаллической решетки:

$a = 0,4719 \pm 0,3$ нм;

$b = 0,6017 \pm 0,3$ нм;

$c = 0,5181 \pm 0,3$ нм;

- переход упорядоченной структуры (типа $\varepsilon-Fe_2N$) в неупорядоченную (типа L'_3) в W_2C является фазовым переходом II-го рода. Количество углерода близко к эвтектоидному (32% ат.);
- карбид вольфрама W_2C плавится конгруэнтно;
- установлена последовательность смены полиморфных модификаций W_2C .

Значительный объем работ по исследованию и уточнению структурных фаз системы $W-C$ выполнен в институте химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург, А.И.ГУСЕВ, А.А.РЕМПЕЛЬ, А.С.КУРЛОВ и др.) [6-8].

В работе [6] образцы структурных фаз системы $W-C$ для исследований получали твердофазным вакуумным спеканием. Режимы синтеза: температура 2200К, время изотермической выдержки – шесть часов, вакуум 0,0013 Па. Образцы подвергались закалке и отжигу для изучения температурной стабильности W_2C .

Дополнительно для исследований использовали порошок монокарбида WC , изготовленного на Кировградском заводе твердых сплавов (ОАО «КЗТС») со средним размером агломерированных частиц ~ 6 мкм.

Структурную аттестацию полученных образцов карбидов вольфрама, в т.ч.: фазовый состав, параметры кристаллической решетки определяли с помощью

рентгеновской дифракции в $\text{CuKd}_{1,2}$ излучении в интервале углов 2θ от 10°C до 140°C с шагом $\Delta 2\theta=0,02^\circ$).

Структуру упорядоченных фаз W_2C исследовали методом структурной нейтронографии. Микроструктуру образцов исследовали с помощью оптической и электронной микроскопии.

Уточненная в [6] фазовая диаграмма системы W-C приведена на рис. 2.

Авторами работы [6] не обнаружено орторомбической (β' - W_2C) и ромбоэдрической (β'' - W_2C) упорядоченных фаз.

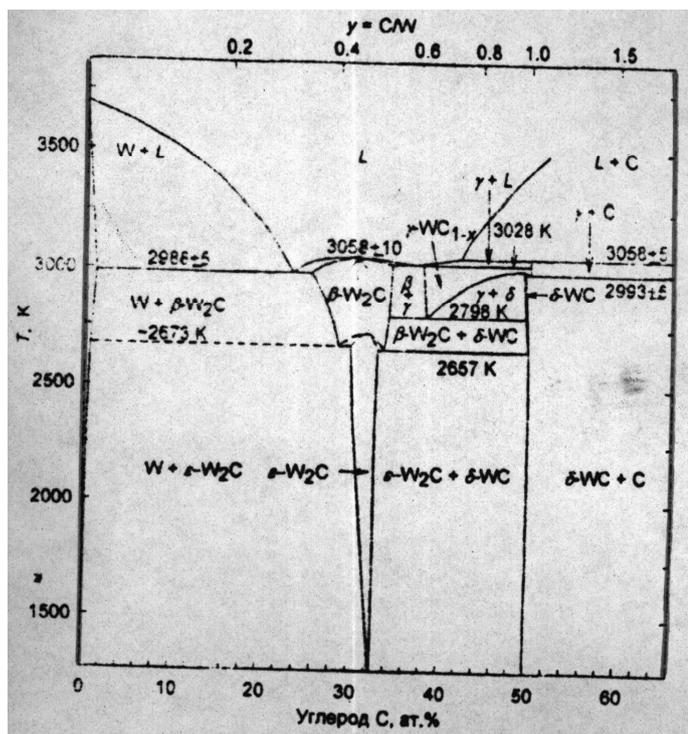


Рис. 2. Уточненная фазовая диаграмма системы W-C:

в области низшего карбида вольфрама W_2C вместо фаз β' - W_2C и β'' - W_2C , существование которых не подтверждено, показана тригональная фаза ε - W_2C , экспериментально обнаруженная в нейтронографических исследованиях и термодинамически устойчивая вплоть до температуры $\sim 1370\text{K}$; учтено также наличие температурно-концентрационной области гомогенности кубического карбида вольфрама $\gamma\text{WC}_{1-x} \rightleftharpoons \gamma\text{WC}_y$ [6].

В [6] экспериментально не подтвержден распад при 1530K карбида W_2C на вольфрам и монокарбид вольфрама. Исследование проводили на образцах синтезированных из вольфрама и сажи при 2070K с последующим отжигом в вакууме при 1370K в течение 35 часов. Образцы содержали около 88% масс. тригонального ε - W_2C . Температура отжига 1370K была на 150K ниже установленного в [3] 1250°C эвтектоидного распада $\text{W}_2\text{C} \leftrightarrow \text{W} + \text{WC}$.

По результатам [6] утверждается, что W_2C образуется в равновесных условиях синтеза уже при 1370K .

W_2C термодинамически равновесен от $\sim 1370\text{K}$ до $\sim 3000\text{K}$, при этом, в интервале $1370 - 2670\text{K}$ равновесной является тригональная (Пр.Гр. P31 m) упорядоченная фаза

ϵ - W_2C (рис.3). Монокарбид WC согласно [6] практически не имеет области гомогенности ниже 1300K, имеет гексагональную кристаллическую решетку (пр. Гр. $P6m2$ ($D1/3n$) со структурным типом βh (тип WC).

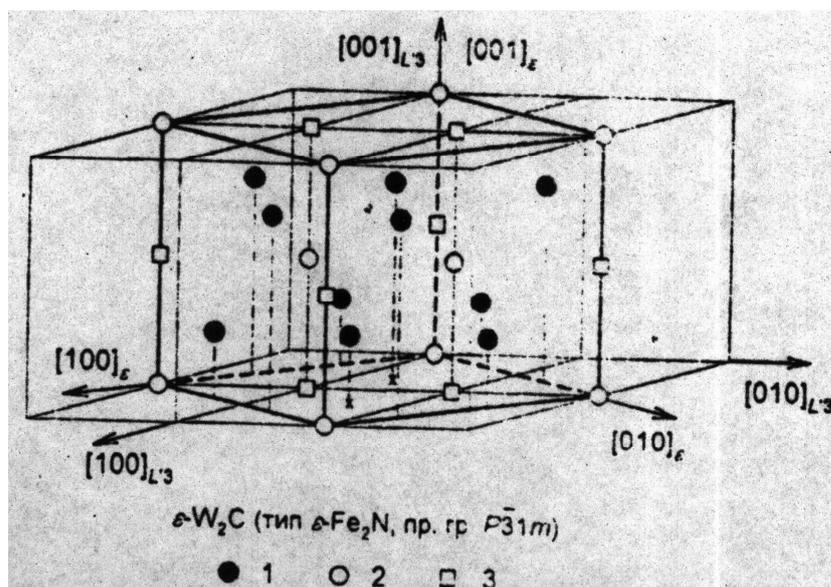


Рис. 3. Положение элементарной ячейки тригональной (тип ϵ - F_2N , пр. гр. №162 – $P31m$) упорядоченной фазы ϵW_2C в базисной решетке со структурой $L'3$: (1) – атомы W; (2)– атомы C; (3) – вакантные узлы неметаллической подрешетки [6].

Периоды элементарной ячейки: $a=0,2906$ и $c=0,2837$ нм. В данной структуре WC атомы вольфрама занимают позиции 1(a) с координатами (0,0,0), а атомы углерода расположены в позициях 1(d) с координатами (1/3,2/3,1/2). Вольфрам и углерод в δ -WC(WC) образуют простые гексагональные подрешетки. Атомы углерода располагаются в центрах тригональных призматических междуузлий подрешетки вольфрама.

Расхождение полученных результатов исследований в [3,9,10] и [6] в части не установления в [6] структурных фаз (β' - W_2C) и (β'' - W_2C), а также эвтектоидного распада $W_2C \leftrightarrow W + WC$, по нашему мнению, объясняется различными способами получения исследуемых образцов и методам их исследования. Значения верхней температурной границы существования фазы W_2C (βW_2C) 2785 ± 10 °C и 3058 ± 10 K, соответственно, в [3] и [7].

Важность влияния условий получения и контроля эксперимента при построении диаграмм состояния хорошо подтверждена результатами [10]. В [10] установили влияние размера и формы наночастиц на расположение линий солидуса и ликвидуса для системы Cr–Mo. Указанные линии на диаграмме состояния наночастиц расположены ниже, чем у массивных сплавов (в слитках).

По нашему мнению за анализируемый период времени более существенны теоретические и практические достижения по изучению кубической фазы WC_{1-x} системы W–C.

В [4] было исследовано влияние легирования на структуру и свойства литых сплавов WC_{1-x} . Подтверждено, что при высоких температурах от 2530 ± 20 °C, существует карбид вольфрама с решеткой типа NaCl– WC_{1-x} . Этот карбид при 2530 ± 20 °C претерпевает эвтектоидное превращение, которое протекает с очень большой скоростью, образуя фазы W_2C и WC. Обычные способы закалки не позволяют предотвратить указанный распад и получить чистые образцы WC_{1-x} .

В [4] для получения WC_{1-x} использовали вольфрам порошковый «В.ч.» и ПВ-0, графит атомный, карбиды титана, циркония и гафния марки «Ч», сплав «Рэлит-3» по ТУ48-19-279-77.

Сплавы (слитки массой 10 г) получали дуговой плавкой в печи вакуумной лабораторной на поду медном водоохлаждаемом с вольфрамовым нерасходуемым электродом в среде аргона, очищаемого титановым геттером.

Стабилизировать фазу WC_{1-x} в [4] предусматривалось путем легирования сплавов W–C титаном, цирконием, гафнием. Проведенные эксперименты показали:

- Введение титана в количестве 1% ат. (при содержании C-36-41% ат.) и 2% ат. Ti (при 38-41% ат. углерода) не приводит к изменению фазового состава сплава и существенному изменению вида микроструктуры литых сплавов системы W–Ti–C; W–Zr–C, W–Hf–C.
- Микротвердость наиболее дисперсных участков структуры (центры эвтектических или эвтектоидных колоний) составляет 3000-3100 кгс/мм². Микротвердость нелегированных сплавов системы W–C ниже и составляет 2200-2350 кгс/мм².
- При содержании более 2% ат. титана в сплавах W–Ti–C наряду с W_2C и WC присутствует стабилизированный кубический WC_{1-x} .
- Период кристаллической решетки WC_{1-x} составляет $4,230 \pm 0,005$ Å. Микротвердость WC_{1-x} 2800-3000 кгс/мм².

Металлы Zr и Hf, согласно [4], в большей степени влияют на стабилизацию WC_{1-x} . Так, в сплавах содержащих 38-40% ат. C при добавках 1,0; 1,5 и 2% ат. металла фаза WC_{1-x} обнаружена уже в сплавах, содержащих 1% ат., Hf (38 и 39 ат.%C) и 2% Hf/ (38 и 40 % ат. C), а Zr – 2 % ат.(38% ат.C). Период решетки – $4,225 \pm 0,005$ Å. Структура сплавов W–C с Zr и Hf очень измельчена.

При содержании в легированных сплавах WC 40% ат. углерода проявляется наследственная структура субсолидусного состояния сплавов. Наследственное зерно WC_{1-x} ограничено выделением WC образовавшегося при распаде твердого раствора

$(W, Me(IV)) > WC_{1-x}$ при охлаждении до начала его эвтектидного распада. Микротвердость высокодисперсных участков структуры максимальная 2900 кгс/мм² для сплавов с 1 и 1,5% ат. Zr и 2700 кг/мм² с таким же содержанием гафния. Микротвердость уменьшается с увеличением содержания легирующих металлов. При 2% ат. легирующих компонентов микротвердость не больше 2500 кгс/мм².

Значительное увеличение микротвердости при небольших добавках легирующих компонентов по данным [4] определяется в большей степени ростом дисперсности структурных составляющих сплава, нежели повышением твердости отдельных фаз.

Следует обратить внимание, что легирование приводит к образованию легированного $(W, Me(IV)) C_{1-x}$, а не чистому $\alpha-WC_{1-x}$ [4].

Согласно [8] кубическая фаза $\gamma-WC_{1-x}$ существует между высшим $\delta-WC$ и низшим $\beta-W_2C$ карбидами вольфрама. Фаза $\gamma-WC_{1-x}$ имеет кубическую (пр.гр. $Fm(O^5_n)$) структуру B1 и считается структурной модификацией WC (рис. 4).

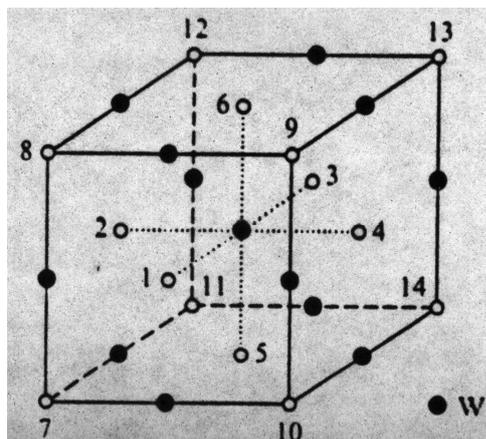


Рис. 4. Структура типа B1 (NaCl) кубического карбида $\gamma-WC_{1-x}$. Узлы неметаллической подрешетки обозначены цифрами. Первую координационную сферу атома вольфрама, находящегося в центре ячейки, образуют узлы 1-6 неметаллической подрешетки в центрах граней ячейки; третью координационную сферу образуют узлы 7-14 этой же подрешетки, расположенные в вершинах куба; вторая координационная сфера центрального атома вольфрама образована двенадцатью атомами металла, расположенными на серединах ребер [6].

С учетом температурного интервала существования кубического карбида $WC_{1,0}$ и экспериментальных результатов, автором работы [7] построена фазовая диаграмма системы W-C с уточненной областью существования фазы $\gamma-WC_{1-x}$ (рис.2). Видно, что область гомогенности $\gamma - WC_{1-x}$ простирается от $WC_{0,58 - 0,60}$ до $WC_{-1,0}$. При снижении температуры от 3058 до 2993K WC_{1-x} выделяется из расплава по перитектической реакции $L + C \rightleftharpoons \gamma-WC_{1-x}$, при дальнейшем снижении температуры $\gamma-WC_{1-x}$ превращается в гексагональный высший карбид $\gamma-WC_{1-x} \rightleftharpoons \delta-WC$. При 2993K по

данным ДТА на образцах с 51% ат. С происходит эвтектоидный распад $\gamma\text{-WC}_{1-x} \Leftrightarrow \delta\text{-WC} + \text{C}$. По утверждению авторов [8] кубический карбид стехиометрического состава $\text{WC}_{1,0}$, как минимум, можно закалить из расплава.

Периоды кристаллической решетки кубического карбида вольфрама $\text{WC}_{1,0}$; $\text{WC}_{0,85}$; и $\text{WC}_{0,72}$ равны соответственно: 0,4266; 0,4252 и 0,4240 нм (рис. 5).

Сопоставление диаграмм системы W-C рис. 1 и 2 показывает:

- как и в [3], в [7] подтверждена ошибочность [11] о протекании реакции $\text{L} \Leftrightarrow \text{W}_2\text{C} + \text{WC}$ при 30-50% ат. С;
- уточненная область гомогенности WC_{1-x} в [7] существует от $\text{WC}-37,1$ до 50,0% ат. С, а по данным [3] 37-42% ат.;
- как и в [3], в [7] подтвержден эвтектоидный распад WC_{1-x} по реакции $\text{WC}_{1-x} \Leftrightarrow \text{WC} + \text{C}$. При этом, в [7] прохождение этой реакции установлено на образцах с 51% ат.С углерода, а в [3] при содержании углерода 41 % ат.;
- в [3] не удалось получить образцы WC_{1-x} путем закалки, в [7] утверждается практическая возможность получения $\text{WC}_{1,0}$ кубического (WC_{1-x}) путем закалки;
- согласно [3], легирование сплавов W-C переходными металлами снижает температуру и скорость эвтектоидного распада (WC_{1-x});
- в [4] установлен инконгруэнтный способ образования высшего карбида WC и конгруэнтный способ совместной кристаллизации карбидов (WC_{1-x}) и WC гекс.

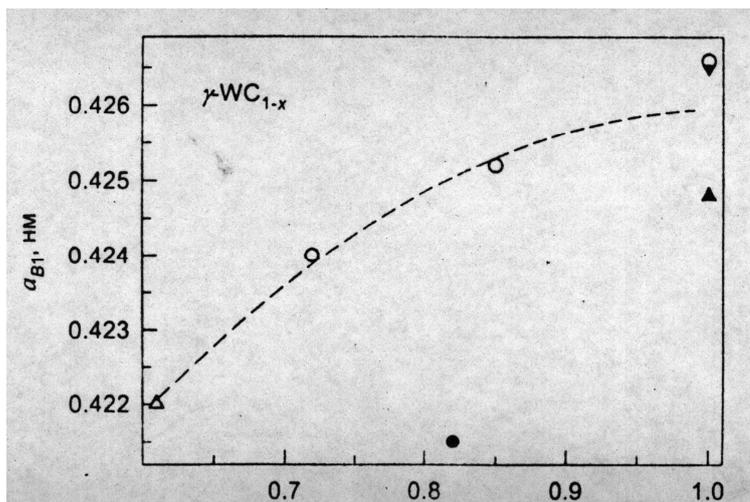


Рис. 5. Изменение периода элементарной ячейки α_{B1} кубического (со структурой B1) карбида вольфрама $\gamma\text{-WC}_{1-x} \equiv \gamma\text{-WC}_y$ в области гомогенности [8].

Результаты исследований авторов работ [1, 2, 3-8] приведены в таблице 1.

Данные по результатам исследований разных соавторов работ

Таблица 1

Параметры	КАРБИДЫ ВОЛЬФРАМА Г.В.Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И.Чаплыгин, К.: Наукова думка, 1974 г.	Упорядочение в карбиде W_2C и фазовые равновесия в системе вольфрам-углерод в области его существования. В.З. Кублий, Т.Я. Великанова, Ж. Пор. Металл №11/12, 2004 г.	Фазовые равновесия в системе $W-C$ и карбиды вольфрама. А.С.Курлов, А.И. Гусев. Ж. Успехи химии, 75 (№7) 2006 г., г. Екатеринбург ИХТТ. Ур.О. РАН
I. Низший карбид вольфрама – W_2C			
1.1. Модификации низшего карбида	W_2C [15]	$\gamma-W_2C$	$\varepsilon-W_2C$
	$\gamma-W_2C$ [16]	β^1-W_2C фаза L'_3 (2785-1850 °C)	
	$\varepsilon-W_2C$ [17]	$\beta''-WC-E-Fe_2N$ (1850-1250 °C)	
	$\beta-W_2C$ [16]		
	$\alpha-W_2C$ [16]		
1.2. Способ получения W_2C	Синтез из элементов	Литые отожженные образцы	Плазмохимический синтез из элементов
1.3. Температурный интервал существования, W_2C	До 2760 °C	1625(1800)-2783 °C	1370-2670 K
1.4. Концентрационный интервал существования (область гомогенности) % ат. C, W_2C	28,5-33,3 [15]	(29-30,5% ат.С)-(33,5% ат.С)	29,5-33,0 (T=2500 K)
1.5. Период кристаллической решетки, сингония, пространственная группа (пр.гр.)	$a=2,994 \text{ \AA};$ $c=4,724 \text{ \AA}.$ Сингония – гексагональная плотноупакованная.	$a=0,2982\pm0,1 \text{ нм};$ $c=0,4714\pm0,1 \text{ нм}.$ Сингония – гексагональная, Пр. гр. $P6_3$	$a=0,5184 \text{ нм};$ $c = 0,4721 \text{ нм}.$ Сингония – тригональная, Пр. гр. $P3m1 (D_3d)$
1.6. Существование эвтектоидного распада $W_2C \Leftrightarrow W + WC$.	Существует $W_2C \Leftrightarrow W + WC$ [8]	Существует $W_2C \Leftrightarrow W + WC$	Не обнаружена
1.7. Реакция образования W_2C .	$\beta-WC \rightarrow \alpha-WC + W_2C$		$\beta-W_2C \rightarrow \varepsilon-W_2C$
II. Кубический карбид вольфрама WC_{1-x}			
2.1. Модификации кубического карбида WC_{1-x}	WC_{1-x}	$\gamma-WC_{1-x}$	$\gamma-WC_{1-x}$

Параметры	КАРБИДЫ ВОЛЬФРАМА Г.В.Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И.Чаплыгин, К.: Наукова думка, 1974 г.	Упорядочение в карбиде W_2C и фазовые равновесия в системе вольфрам-углерод в области его существования. В.З. Кублий, Т.Я. Великанова, Ж. Пор. Металл №11/12, 2004 г.	Фазовые равновесия в системе W-C и карбиды вольфрама. А.С.Курлов, А.И. Гусев. Ж. Успехи химии, 75 (№7) 2006 г., г. Екатеринбург ИХТТ. Ур.О. РАН
2.2. Способ получения WC_{1-x}	Синтез из элементов W и C	Литье, отожженные образцы	Плазмохимический синтез из элементов
2.3. Температурный интервал существования, WC_{1-x}	Устойчив при >2525 °C	2535-2755 °C	3058-2993 K (вблизи состава WC_{1-x})
2.4. Концентрационный интервал существования WC_{1-x} , % ат. C	$0 \leq x \leq 0,41$	37-40	$WC_{0,58} - WC_{1,0}$
2.5. Период кристаллической решетки, сингония, пространственная группа (пр. гр.)	β -WC ($WC_{0,88}$) – $a=4,215$ Å; β -WC ($WC_{0,64}$) – $a=2,220$ Å.	$a=0,4220$ нм (50 ат.%C)	$a=0,4266$ ($WC_{1,0}$) нм; $a=0,4252$ ($WC_{0,85}$) нм.
2.6. Реакция образования WC_{1-x}	$Ж + C \rightarrow \beta$ - WC_{1-x} [2]		$L + C \leftrightarrow WC$ (WC_{1-x})
III. Высший карбид вольфрама WC			
3.1. Модификации высшего карбида WC	α -WC – низкотемпературная WC_{1-x} – высокотемпературная	γ -WC γ - WC_{1-x}	ϵ -WC WC_{1-x}
3.2. Способ получения WC	Синтез из элементов	Литые, отожженные образцы	Синтез из элементов
3.3. Температурный интервал существования WC	2776 °C	До 2785 °C	Ниже 2993±5 K
3.4. Концентрационный интервал существования, % ат. C	49,8-50,2 % ат. C	50,0 % ат. C	~ 50 % ат. C
3.5. Период кристаллической решетки, сингония, пространственная группа (пр. гр.)	$a=2,906$ Å; $c=2,837$ Å; гексагональная примитивная, Пр. Гр.. $P6m2$ ($D3h$)	δ -WC; $a=0,2903\pm 0,6$ нм; $c=0,283\pm 0,9$ нм.	δ -WC; $a=0,2906$ нм; $c=0,2837$ нм; гексагональная, Пр. гр. $P6m2$ ($D1/3h$).
3.6. Реакция образования WC	β -WC + C \rightarrow α -WC	$W_2C \rightarrow W + WC$ (33,5% ат.C)	γ -WC $_{1-x} \leftrightarrow \delta$ -WC

Обращает на себя внимание отсутствие единого обозначения фаз системы W-C. В этой связи, нами предлагается следующее обозначение структурных фаз системы W-C:

- низший карбид вольфрама α -W₂C;
- кубический карбид вольфрама δ -WC_{1-x};
- высший карбид вольфрама γ -WC.

Установленные (подтвержденные) модификации фазы низшего карбида вольфрама α -W₂C обозначать дальнейшими в алфавитном порядке буквами греческого алфавита.

Возможные вновь выявленные в будущем (установленные) модификации фаз систем W-C также следует обозначать следующими за использованными буквами греческого алфавита.

Заслуживающими внимания являются результаты, полученные в работах [3-5] и [6-8]. Так в [3] ставились цели: установить способ образования монокарбида WC, в [4] ставились цели определения способа образования и области гомогенности кубического карбида вольфрама.

Цели исследований, поставленные в [6], практически аналогичны целям, поставленным в работах [3-4,] в том числе по такому проблемному вопросу – определение положения и протяженности области гомогенности кубического карбида вольфрама γ -WC_{1-x}; определение положения фазовых границ в области низшего карбида вольфрама W₂C.

Однако, между результатами, полученными в [3-4] и [6], наблюдаются различия, в том числе:

- по значениям границ существования области гомогенности кубического карбида вольфрама WC_{1-x} (см. табл. 1);
- в [7], в отличие от [3], не подтверждено существование модификаций β' -W₂C и β'' -W₂C;
- в [7], в отличие от [3], не подтверждено также прохождение реакции эвтектоидного распада $W_2C \rightleftharpoons W+WC$.

Как в [3-4], так и в [6-8] не удалось практически получить чистый кубический карбид вольфрама WC_{1-x} из-за его термодинамической неустойчивости.

В этой связи весьма актуальной и практически реализуемой является идея Г.В. САМСОНОВА о получении различных структурных фаз соединений за счет воздействия на материалы высоких давлений [19].

Практическим подтверждением реализации указанной идеи являются результаты работы [20]. Отмечается, что при давлениях от 10 до 15 ГПа и температуре от 166 до 700 °С при оптимальном времени изотермической выдержки в аппарате высокого давления были синтезированы сверхтвердые материалы из C_{60} .

В [21] исследовали влияние давления до 80 кбар на температуру плавления карбида вольфрама. Сведений о влиянии давления на кристаллическую структуру карбида вольфрама не приводятся.

В [22] установлено образование поверхностных карбидов (ПК) на вольфраме.

Согласно [23], ПК во многом сходны с объемными химическими соединениями. Поверхностные карбиды монокарбида вольфрама в [23] получали на плоскости (100) вольфрама.

Получение осуществляли методом напыления углерода абсолютно калиброванным потоком атомов углерода (С) порциями по $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в вакууме ($D \sim 10^{-10} \text{ торр}$), что исключало поступление на поверхность углеродных загрязнений и потери напыленных атомов углерода.

Образец через 100 К отжигался, вплоть до 2500 К.

Состояние поверхности контролировалось методом электронной Оже-спектроскопии (AES) непосредственно при температуре отжига.

В [23] установлено, что после наступления полной экспозиционной дозы $\sim 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ начинается активное накопление углерода на поверхности, а при дозе $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ на поверхности (100) вольфрама образуется переходной карбид вольфрама с концентрацией атомов углерода $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и стехиометрией WC по отношению к поверхностным атомам металла.

Остальные напыленные атомы углерода находятся в объеме образца. Дальнейшее напыление углерода, вплоть до $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$ приводит к тому, что упавшие на поверхность атомы углерода растворяются в объеме вольфрама, не влияя на состав поверхностного карбида.

В [23] подчеркивается, что охлаждение системы вольфрам-углерод до 800 К и ниже не сказывается на составе ПК, а нагрев до 2100-2200 К приводит к обратимому удалению поверхностного углерода. При охлаждении системы ниже 1500 К поверхностные карбиды вновь выстраиваются на поверхности (100) вольфрама.

Процесс растворения-выделения углерода является обратимым.

В [23] было проведено также исследование по выявлению места поверхностных карбидов в цепи фазовых превращений в системе W-C. Автор работы [23], ссылаясь на результаты работы [22], приводит рис. 6 (зависимость температуры начала разрушения ПК как функцию объемной концентрации растворенного в вольфраме углерода).

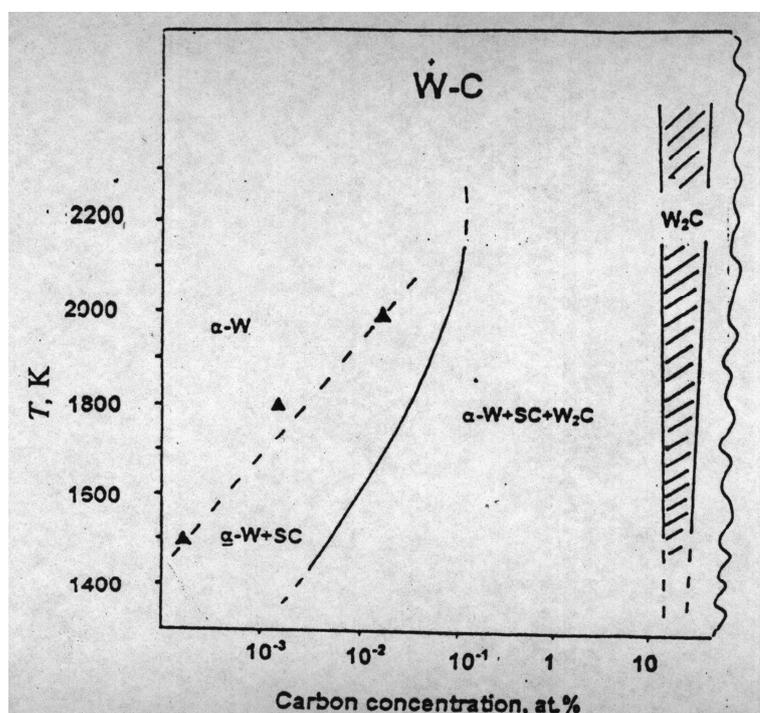


Рис. 6. Фрагмент солидусной части диаграммы для системы W–C, перестроенной в полулогарифмическом масштабе, с условным расположением на ней области существования ПК на грани (100).

Пунктиром обозначена зависимость $\Pi_{lim}=f(T)$.

Треугольники – зависимость $\Pi_{cr}=f(T)$ [23],

Π_{lim} – предельная растворимость углерода в вольфраме;

Π_{cr} – аппроксимация температурной зависимости критической концентрации линейной функцией.

«Критическая концентрация» – критическая концентрация растворенного в вольфраме углерода, необходимого для образования ПК [23].

Согласно приведенному, график получившейся зависимости на солидусной части диаграммы W-C условно разбивает область существования α -фазы (твердого раствора углерода в вольфраме) на два участка: α -фаза со свободной от ПК поверхностью и α -фаза+ПК. Согласно [23], существование поверхностного карбида WC и область его термостабильности определяющим образом зависят от объемной концентрации атомов углерода, располагающихся во всем образце в форме твердого раствора. По мнению автора работы [23] без экспериментальной проверки не ясно, возможно ли существование равновесных поверхностных карбидов на других гранях вольфрама.

Электронное строение карбидов вольфрама исследовалось в [24-29]. Не самосогласованным методом присоединенных плоских волн (ППВ) была исследована электронная структура высшего карбида вольфрама (WC) в работе [25]. В [26] было проведено более корректное исследование зонной структуры WC и его поверхности самосогласованным линейным методом присоединенных плоских волн (ЛППВ). На рис.7 приведены рассчитанные кривые плотности электронных состояний монокарбида WC.

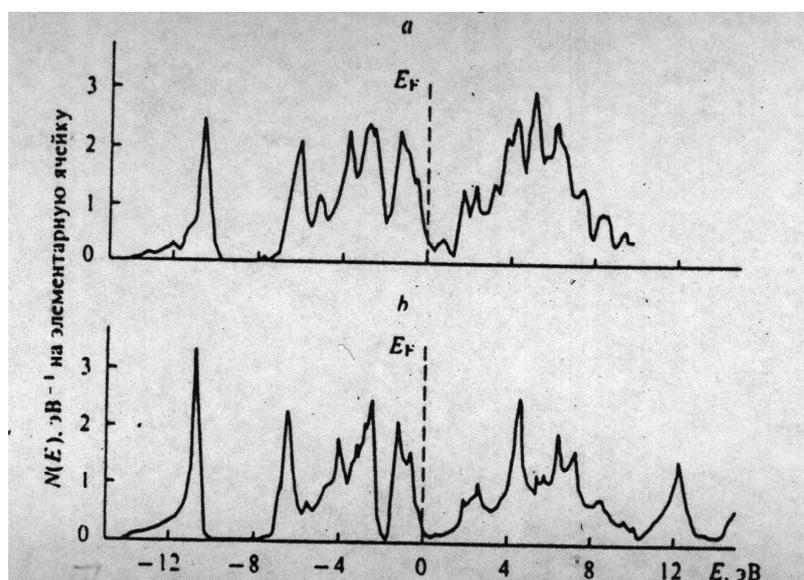


Рис. 7. Кривые плотности электронных состояний $N(E)$ для гексагонального (пр.гр. $H6m2$) монокристалла вольфрама: *a* – расчет методом ЛППВ; *b* – расчет псевдопотенциальным методом локальных орбиталей [24, 26].

Уровень Ферми расположен вблизи минимума кривой, плотность электронных состояний на этом уровне мала $\sim 0,34 \text{ эВ}^{-1}$ ($\sim 4,6 \text{ Ry}^{-1}$) в расчете на элементарную ячейку. Поверхность Ферми WC в зоне Бриллюэна имеет малые дырочные и электронные «карманы» [26]. На рис. 7 для удобства сравнения вместо спиновой приведена электронная плотность состояний $N(E) = 2N_{sp}(E)$. Из рис. 7 видна достаточно хорошая согласованность между результатами работ [21-23]. Уровень Ферми расположен в минимуме плотности.

По мнению авторов работ [24, 26] высокая стабильность WC обусловлена именно малой плотностью электронных состояний на уровне Ферми.

Линейным методом muffin-tin-орбиталей в приближении атомной сферы ЛМТО-ПАС в работе [28] вычислены плотности состояний для W_2C , WC и WC_{1-x} . Рассчитанные кривые плотности состояний $N(E)$ показаны на рис.8.

Из сопоставления рис. 7 и 8 видно, что кривые плотности электронных состояний $N(E)$ высшего карбида WC различаются положением уровня Ферми.

В [29] авторы работы [28] привели кривую плотности состояний более близкую к рассчитанной в работах [24, 27], с уточненным положением уровня Ферми вблизи минимума $N(E)$ и меньшим значением $N(E_F)$.

Кривая плотности электронных состояний кубического карбида WC_{1-x} в целом подобна кривым плотности электронных состояний карбидов переходных металлов (Ti, Zr, Nb, Ta). В WC_{1-x} кривая плотности электронных состояний содержит низкоэнергетическую $2s(C)$ -полосу с малыми вкладами s -, p - и d - состояний вольфрама, основную валентную связывающую полосу, образованную гибридизацией $2p(C)$ - и $5d(W)$ - состояний, а также высокоэнергетическую $5d(W)$ - состояниями с примесью $6s(W)$ - состояний.

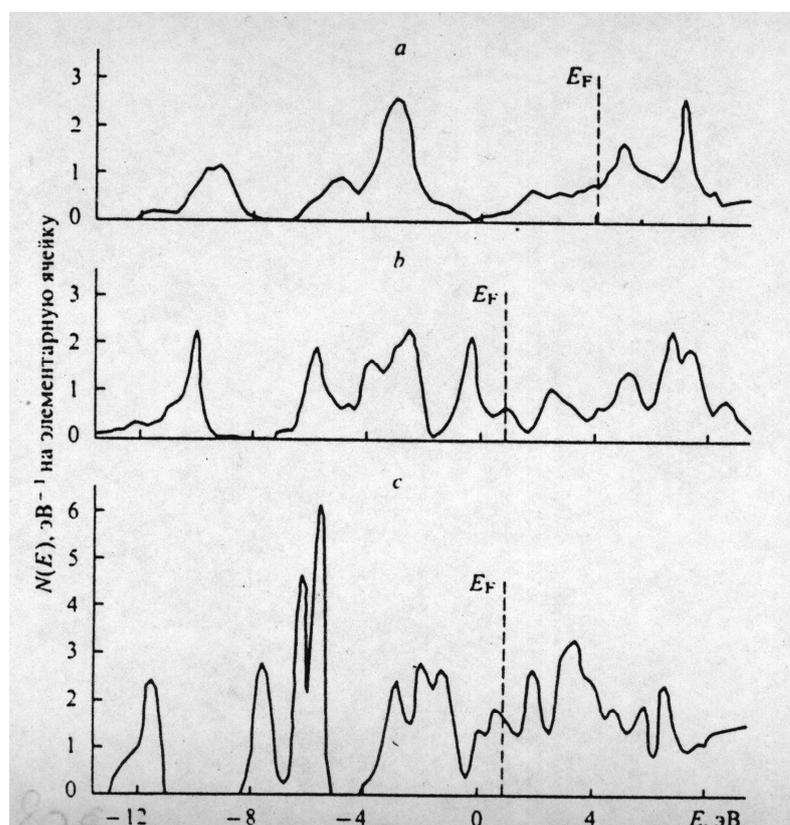


Рис. 8. Кривые плотности электронных состояний $N(E)$ карбидов вольфрама в приближении ЛМТО-ПАС: *a* – гексагональный монокристалл WC (пр. гр. $R\bar{6}m2$); *b* – кубический монокристалл WC (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, структурный тип $B1$); *c* – нижний гексагональный карбид W_2C (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$) [27].

Зонная структура низшего карбида вольфрама W_2C является промежуточной между зонными структурами металлического ОЦК вольфрама и гексагонального высшего карбида WC . Основное различие кривых плотности состояний W_2C и WC_{1-x} (рис. 8 а, b, c) состоит в том, что полосы W_2C более узкие, вследствие чего плотность состояний в гибридинизированной валентно-связывающей и в металлической $5d(W)$ -полосах значительно больше, чем для WC . Плотность электронных состояний на уровне Ферми для W_2C также больше, чем для WC и WC_{1-x} : вычисленные в [27] значения $N(E_F)WC$ и $N(E_F)$, а также W_2C в расчете на элементарную ячейку соответственно равны 0,78; 0,86 и 2,17 эВ⁻¹ (10,6; 11,7 и 29,5 R_Y^{-1}).

В [30] было исследовано влияние металлических и углеродных вакансий на зонную структуру высшего карбида WC . Расчет выполнен самосогласованным не эмпирическим полнопотенциальным методом ЛМТОПП.

Для моделирования стехиометрического и дефектных карбидов использовали сверхячейку, содержащую по восемь узлов подрешеток вольфрама и углерода, занятых в соответствии со стехиометрией $W_8C_8(WC)$, $W_8C_7(WC_{0,875})$ и $W_7C_8(W_{0,875}C)$.

На рис 9 показана полная плотность электронных состояний высшего карбида WC .

Валентная зона WC состоит из 2-х подполос, разделенных запрещенной щелью [24-29]. Нижняя полоса А в основном сформирована состояниями $2s(C)$, а более высокоэнергетическая полоса В образована состояниями $2p(C)$ -, $5d(W)$ -, т.е. является

гибридизованной. Уровень Ферми ($E_F=25,3 \text{ эВ}^{-1}$, $N(E_F)=0,23 \text{ эВ}^{-1}$ на элементарную ячейку) расположен вблизи минимума кривой плотности состояний (рис.9).

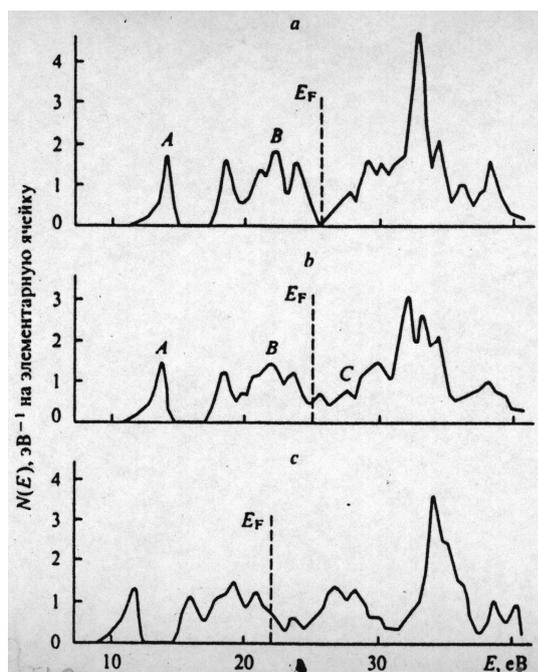


Рис. 9. Влияние вакансий на полную плотность электронных состояний $N(E)$ гексагонального карбида вольфрама по данным расчета ЛМТООП: *a* – стехиометрический карбид WC ; *b* – карбид $WC_{0,875}$ (W_8C_7) с углеродными вакансиями; *c* – карбид $WC_{0,875}$ (W_7C_8) с вакансиями в подрешетке вольфрама [30].

Вакансионный пик *C*, рост $N(E_F)$ до $0,61 \text{ эВ}^{-1}$ на элементарную ячейку, формирование более тонкой структуры полосы *B* (рис.8в) достигается за счет введения углеродистой вакансии. Значение E_F уменьшается до $25,0$ и $22,0 \text{ эВ}^{-1}$, соответственно, при введении как углеродной, так и металлической вакансии.

Согласно данным работ [24-30], зонная структура W_2C и WC_{1-x} в основном сходная. Зонная структура включает три основных полосы:

- низкоэнергетическую $2s(C)$ - полосу;
- основную гибридованную валентную-связывающую полосу $2p(C)-5d(W)$;
- высокоэнергетическую полосу, сформированную, в основном, $5d$ - состояниями вольфрама.

Природа химической связи применительно к карбидам вольфрама подробно изложена в [19]. По нашему мнению, изложенные в [19] принципы модели конфигурационной локализации валентных электронов и в настоящее время являются актуальными для объяснения природы уникальных свойств триады карбидов вольфрама: W_2C , WC_{1-x} , WC [31-32].

Результаты, полученные в работах посвященных карбидам вольфрама (W_2C , WC , WC_{1-x}) и их модификациям за анализируемый в обзоре период времени – 1974-2010 г.г., существенно расширили понимание природы их свойств.

Список литературы к статье Ф.И. Чаплыгина «Карбиды вольфрама (диаграмма состояния, кристаллическое и электронное строение структурных фаз системы W-C). Обзор, ч. I.»

1. Самсонов Г.В., Витрянюк В.К., Чаплыгин Ф.И. Карбиды вольфрама. – Киев.: Наукова думка, 1974 – 176 с.
2. Р. Киффер, П. Шварцкопф. Твердые сплавы. М.: Металлургиздат, 1957.
3. Кублий В.З., Великанова Т.Я. Упорядочение в карбиде W_2C и фазовые равновесия в системе вольфрам- углерод в области его существования. // Порошковая металлургия.-2004.-№11/12 с. 101-116.
4. Великанова Т.Я., Еременко В.Н., Бондар А.А. и др. Влияние легирования на структуру и свойства литых сплавов WC_{1-x} // Порошковая металлургия.- 1981.-№2-С.53-58.
5. Еременко В.Н., Великанова Т.Я. Использование фазовых диаграмм тройных систем переходных металлов, содержащих карбиды, при разработке жаропрочных твердых сплавов // Порошковая металлургия.- 1983-№12-С.55 – 68.
6. Курлов А.С., Гусев А.И. // Успехи химии.-2006.-75.-№7.-С.687-708.
7. Курлов А.С. Структура и свойства карбидов вольфрама различной дисперсности: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.- Екатеринбург: Институт химии твердого тела. УО РАН. 2007.-С.25.
8. Курлов А.С., Гусев А.И. Уточнение положения кубического карбида $\gamma-WC_{1-x}$ на фазовой диаграмме системы W-C. В кн. XV Международная конференция по химической термодинамике в России / доклад (27 июня-2июля 2005 г., Москва). М.: МГУ, 2005. С.251.
9. Телегус В.С. Автореферат диссертации на соискание ученой степени Кандидата технических наук.-Львов.: Львовский государственный университет. 1969.
10. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды: Пер. с англ.-М.: Атомиздат. 1970.-С.304.
11. Qi Weihong, Jinshu хиеbao. Зависящая от размера и формы (частиц) диаграмма состояния двойных металлических наночастиц.//Actamet. Sin.2006. 42.№1.С.73-76. (Реферативный журнал Металлургия. 2007.№2).
12. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Гос. Изд-во черн. и цветн. Мет., 1962.С.-450.
13. Willens R.H., Buchler E. // Appl. Phys. Lett., 1965, 7, 25.
14. Westgren A., Phragment G.-Z. anorg. Chem., 1926, 156, 27.
15. Киффер Р., Шварцкопф. Твердые сплавы, Металлургиздат М., 1957.
16. Котельников Р.Б., Башлыков В.С., Голикбаров З.Г., Каштанов А.И. Особо тугоплавкие элементы и соединения. Металлургиздат. М., 1969.
17. Rudy E., Rindisch St. – J. Amer. Cer. Soc., 1967, 50, 272.
18. Yvon K., Novotny H., Benesovsky F. – Monatsh. Chem., 1968, 99, 726/
19. Г.В.Самсонов. Проблема создания неорганических веществ и материалов с заданными свойствами // Порошковая металлургия.- 2002.--№9/10.- С.118-133.
20. РЖ15Е Порошковая металлургия, №1, 2007 с. 13. Синтез при высоком давлении с верхтвёрдого материала из C_{60} . Horikawa Takashi, Suita Kaichi и др. Jap. I. Appl. Phys. Ptf, 2005, 44, № 5A. S 3141-3146.

21. Верещагин Л.Ф., Фатеева Н.С., Магницкая М.Ф. // Письма в ЖЭФ.-1977.- том 26, вып. 4, с. 320-322.
22. Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. Изв. РАН. Сер. Физ. 1998. Т. 62, №10, с. 1980-1983
23. Галль Н.Р. Место поверхностных карбидов в цепи фазовых равновесий в бинарной системе (на примере W-C). Письма в ЖТФ, 2001, том 27, вып. 14, с. 36-41.
24. A.Y. Lin, R.M. Wentzovitch, M.L. Cohen. Phys. Rev. B., 38, 9483. 1988.
25. E.S. Alekseev, P.G. Azkhipov, S.V. Popova. Phys. Status Solidi B, 110, K151, 1982.
26. L.F. Mattheiss, D.R. Hamann. Phys. Rev. B. 30, 1731, 1984.
27. V.P. Zhukov, V.A. Gubanov. Solid State Commun. 56, 51, 1985.
28. V.P. Zhukov, V.A. Gubanov, T.Jarlborg. J. Phys. Chem. Solids, 46, 1111, 1985.
29. В.П.Жуков, В.А. Губанов. Изд. АН СССР. Неорганические материалы, 22, 1665, 1986.
30. Н.И.Медведева, А.Л. Ивановский // Физика твердого тела. 43, 452, 2001.
31. Samsonov G.W. – High Temp. Materials. VI. Plansee Seminarz, Springer-verlag. Vienna, N, Y, 1969.
32. Самсонов Г.В. – В кн. Тугоплавкие карбиды. «Наукова думка» К., 1970.

КАРБИДЫ ВОЛЬФРАМА (получение и свойства). Обзор, ч. II.

1. Современные и перспективные методы получения.

Карбиды вольфрама по-прежнему являются основной составляющей инструментальных, износостойких и других стратегически важных материалов. И сегодня (более века) остается загадкой природа сочетания уникальных свойств монокарбида вольфрама (WC).

Постоянные попытки на всем этапе существования металлокерамических твердых сплавов исключить или значительно снизить содержание монокарбида вольфрама не увенчались успехом. Созданные, как альтернатива монокарбиду вольфрама, синтетические материалы «Белбор», «Эльбор», «Боразон», «Гексонит-Р», а также безвольфрамовые твердые сплавы типа ТН, КНТ и др. заменяют твердые сплавы на основе WC в узких областях металлообработки (чистовое точение). По дефицитности и стоимости они не являются более доступными, чем WC.

Промышленные (классические) методы получения поликристаллического монокарбида вольфрама подробно описаны в [1-3]. К этим методам относятся:

- синтез из элементов;
- восстановление окислов углем;
- осаждение из газовой фазы;
- электролиз расплавленных сред;
- химическое выделение из сплавов.

Монокристаллы WC получают:

- выращиванием из газовой среды;
- выращиванием из расплавов;
- выращиванием из растворов в расплавах.

Описание указанных и других классических методов получения монокристаллов WC содержатся в [4-6].

На основании проведенного в данной работе анализа, установлены основные пути совершенствования методов получения карбидов вольфрама:

- снижение содержания вредных примесей (кислорода, азота, водорода, фтора и др.);
- регулирование размера зерен (мелко, -средне, -крупнозернистый);
- легирование карбидов вольфрама – создание твердых растворов;
- оптимизация температурно-временных параметров получения;
- оптимизация защитных сред получения (вакуум, газовая среда и др.);

- снижение энергоемкости процессов получения.

Перечисленные основные методы совершенствования существующих методов получения карбидов вольфрама освещены в работах [7-9].

Технологическими прорывами в направлении получения карбидов вольфрама за период 1972 - 2010 г.г. являются:

- разработка технологии получения наночастиц и ультрадисперсных порошков монокарбида вольфрама (размер частиц до 100 нм);
- разработка технологии получения карбидов вольфрама методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС);
- регенерация твердосплавных отходов;
- прямое получение из рудных концентратов;
- получение гранул монокарбида вольфрама вместо заготовок.

1.1. Получение наночастиц карбида вольфрама

Согласно [10] к наноструктурам относятся материалы, состоящие из зерен или частиц с размерами до 100 нм. Авторы подчеркивают, что с уменьшением размера частиц до вышеуказанной величины материал приобретает новые свойства, поскольку значительная часть атомов наночастиц находится на их поверхности. Это приводит к увеличению свободной поверхностной энергии.

В настоящее время получение наночастиц монокарбида вольфрама ($n\text{-WC}$) осуществляется методами:

- размол в шаровых мельницах;
- синтез путем интенсивной механической обработки порошков вольфрама и сажи, и отжигом;
- насыщение углеродом нанокристаллического порошка $\alpha\text{-W}$;
- синтез в установке тепловой плазмы.

В [10] подчеркивается, что механический размол является производительным, эффективным, самым простым способом получения нанокристаллических порошков. Размер частиц в этом случае составляет 10 и менее нм.

Предложена модель механического размола порошков на примере монокарбида вольфрама. Обосновано, что при размолу, вместе с измельчением, в частицах возникают микронапряжения. При экспериментальной проверке предложенной модели размола исследовался размол исходного крупнозернистого порошка карбида вольфрама (средний размер ≈ 6 мкм) в планетарной шаровой мельнице модели РМ-200 Retsch с угловой скоростью вращения 8,33 об./с. Масса порошка WC для размола ≈ 10 г. Количество шаров N_0 составляло 450 штук.

При этом, мелющий шар массой m двигался по эллиптической траектории с текущим радиусом $R(t)$ и действовал на частицу порошка или стенку мельницы с определенной силой. Согласно результатам рентгеновской дифракции исходный крупнозернистый и полученный размолот нанокристаллический порошки WC содержат только гексагональный карбид вольфрама Пр. гр. H_6m_2 , $a=0,29060$ и $c=0,28375$ нм, однако после размола (нанокристаллические частицы) все дифракционные отражения сильно уширены. Уширение обусловлено малым размером частиц и микронапряжениями в них. В [10] установлено, что средний размер D областей когерентного рассеяния в нанокристаллическом (n -WC) порошке карбида вольфрама после 10 часов размола равен 20 ± 10 нм, а микронапряжения ε достигают $0,0035\pm 0,0003$ (или $0,35\pm 0,03\%$). При выше указанных параметрах размола в течение первых 100-150 мин. происходит быстрое уменьшение размера частиц и увеличение микронапряжений. Дальнейшее увеличение времени размола показывает асимптотическое стремление к некоторым предельным значениям как размера наночастиц, так и микронапряжений в них.

При синтезе нанокарбида вольфрама порошки вольфрама и сажи (сажа была в некотором избытке) подвергались интенсивной механической обработке и отжигу. С целью получения WC без примесей вольфрама и W_2C , молярное соотношение вольфрама и сажи варьировали от 1:1,13 до 1:2 [11]. Установлено, что увеличение времени механического воздействия на порошки компонентов от 10 до 30 мин. обеспечивает появление отражений, соответствующих карбидам вольфрама. Конечным продуктом процессов предварительно активированных и отожженных при температуре более 923 К смеси порошков W+сажа (с избытком сажи) является монокарбид вольфрама в форме нанокapsул (размер сердцевин 20-140 нм в графитовой оболочке толщиной 4-30 нм) [11].

Технология (метод) получения нанокристаллического порошка карбида вольфрама путем насыщения углеродом нанокристаллического порошка вольфрама (α -W) при 800 °С в неподвижном активном паровом слое окиси углерода обеспечивает средний размер зерна WC – 15 нм. При повышении температуры процесса до 1500 °С размер наночастиц WC увеличивается до 47 нм. Рассчитанная в [12] согласно уравнению Киссенджера энергия активации роста нанозерна монокарбида вольфрама составляет 337 кДж/моль. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии порошка измеряли при скоростях нагрева 5, 10, 15 и 20 К/мин.

Наночастицы карбида вольфрама размерами 5-20 нм были синтезированы в новой конструкции сдвоенной высокочастотной установки тепловой плазмы [13]. Порошок вольфрама или его оксида инжесктировали с метаном в Ag-H₂ тепловую

плазму при давлении 1 атм. При этом осаждаются W_2C , WC_{1-x} и WC . Из WO_3 удалось получить ультрадисперсный порошок (УДП) WC_{1-x} с 95%-м выходом частиц диаметром 5-20 нм.

Чистый ультрадисперсный порошок монокарбида вольфрама (диаметр частиц 200 нм) с высокой плотностью и повышенными механическими свойствами получали методом искрового плазменного спекания без применения связующего при температуре 1773 К [15].

Синтез ультрадисперсных порошков вольфрама и карбидов вольфрама описан в [16]. Для получения ультрадисперсных порошков W и WC использовали реактор для химического осаждения из пара с хлороводородной горелкой. Испаряемые реагенты вводили в ток водорода или хлора при температуре 1600 К.

При помощи расчетов для системы $Cl_2-H_2-WCl_6-CH_4$ выявлены области температур и соотношений компонентов соответствующих образований W , WC_{1-x} и W_2C . Образование свободного углерода предотвращается при небольших скоростях подачи CH_4 и Cl_2 т.е., регулируя температуру пламени. Для типичных частиц W , WC_{1-x} и W_2C характерна совершенная сферическая форма и размер 200-600 нм при узком распределении. Увеличение размера частиц за счет уменьшения общего тока газа приводит к потере сферичности и размыванию распределения по размерам [15].

В [17] предлагается техпроцесс получения мелкозернистого порошка монокарбида вольфрама прямым восстановлением WO_3 углеродом в потоке азота (или водорода), а не реакцией вольфрама с углеродом. После смешивания порошки W и C отжигали в печи Таммана в среде водорода при 1520 К.

Порошки WO_3 и C после смешивания брикетировали и подвергали непрерывному нагреву в атмосфере азота (или водорода) при 1520 К, а затем при 1620 К во вращающихся печах. Установлено, что при предложенном процессе восстановления размер исходных частиц WO_3 и C в целом не влияет на размер полученных частиц монокарбида вольфрама. При уменьшении размера частиц WO_3 до одного мкм и использовании дисперсного порошка углерода размер частиц полученного монокарбида вольфрама уменьшается до 0,36 мкм (0,50-0,53 мкм при получении WC по типичной технологии). Реакция восстановления WO_3 углеродом начинается при 1000 К ($WO_3 \rightarrow WO_{2,1}$), при 1300 К появляется вольфрам W ($WO_2 \rightarrow W$), при 1380 К образуется W_2C , а при 1410 К образуется монокарбид вольфрама.

В работе [18] отмечается: особенности структуры наноматериалов (размер зерна, значительная доля границ раздела и их состояние, дефектность структуры) определяются методом получения и оказывают значительное влияние на их свойства.

Так, физико-механические свойства существенно отличаются от аналогичных свойств аморфных или крупнозернистых структур. При этом, с уменьшением размера зерна повышается прочность с сохранением пластичности. По мнению лауреата Нобелевской премии Ж.И. Алферова [19] основными направлениями создания и применения наночастиц являются:

- изготовление наноструктурных керамических и композиционных изделий точной формы;
- создание наноструктурных твердых сплавов для производства режущего инструмента с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью;
- создание наноструктурных защитных термо- и коррозионноустойчивых покрытий;
- создание обладающих повышенной прочностью и низкой воспламеняемостью полимерных композитов с наполнителями из наночастиц и нанотрубок.

1.2. Получение порошков карбида вольфрама методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Метод (СВС) был разработан в 1967 г. академиком Российской академии наук А.С. Мержановым с сотрудниками [20]. Физическая сущность СВС – это автоволновой процесс, подобный распространению волн горения, при котором химическая реакция локализована в зоне горения и самопроизвольно распространяется по химически активной среде. Параметры процесса: температура синтеза до 4000 °С; скорость подъема температуры 10^3 - 10^6 град/сек.; скорость горения 0,1-10 см/сек.. Одновременно протекают химическое превращение и структурообразование получаемого продукта, что определяет не только химический и фазовый состав, но и морфологию и размер частиц.

Разработанное перспективное направление – сочетание СВС технологии с металлотермией (СВС с восстановительной стадией) позволяет использовать для синтеза не элементы, а их соединения (оксиды, галогениды и др.). В качестве металлов-восстановителей используют магний, кальций, алюминий, цинк и др..

Взаимодействие исходных реагентов происходит в две стадии. Первая – металлотермическая реакция (восстановление оксида основного металла). На второй стадии происходит взаимодействие восстановленного металла с неметаллом с образованием тугоплавкого соединения (собственно СВС процесс).

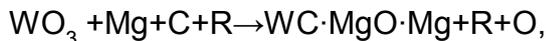
Полученный при этом «полупродукт» содержит, помимо требуемого соединения, еще и побочные, чаще всего – оксиды металлов-восстановителей. Это вызывает необходимость дополнительных технологических операций и затрат для получения основного продукта.

Дальнейшая обработка измельченного спека СВС-продукта соответствующими растворами приводит к растворению дефектных слоев на границе кристаллитов, удалению примесей. В результате этой обработки спек распадается на монокристаллические частицы, размеры которых могут соответствовать размерам первичных кристаллитов, сформировавшихся во фронте горения в процессе СВС (не более 0,1-0,2 мкм). Полученные кристаллиты сохраняют фазовый и химический состав.

Описанный процесс химико-термической обработки измельченного спека СВС назван «химическое диспергирование». В [20] исследована возможность получения карбида вольфрама с наноразмерными частицами путем сочетания СВС и метода химического диспергирования.

Исходное сырье: углерод технический печной марки П804-Т (сажа) с размером частиц менее 45 мкм; оксид вольфрама (99,98 % масс.), средний размер частиц 10-12 мкм; металлический магний марки МПФ-1 (99,1 % масс.), размер частиц 0,25-0,50 мм.

Смешивали компоненты и производили размол спеченных продуктов СВС в мельницах барабанного типа. В качестве размольных тел использовались стальные шары. Синтез проводили в реакторе СВС объемом 30 л в среде аргона. Процесс получения карбида вольфрама реализовывался по формуле



где R-регулирующая добавка, создающая условия для синтеза однофазного субмикронного порошка карбида вольфрама.

Установлено – на размер частиц образующегося порошка карбида вольфрама влияют состав и плотность исходной шихты, соотношение реагирующих компонентов, их агрегатное состояние в зоне горения, давление газа, а также природа регулирующих добавок.

На размер частиц получаемого карбида вольфрама значительное влияние оказывает содержание магния в шихте: при стехиометрическом количестве магния получаются крупные частицы порошка карбида вольфрама, значительный избыток магния приводит к образованию мелкодисперсного порошка карбида вольфрама.

Содержание углерода в шихте влияет на фазовый состав получаемого продукта – появляется полукарбид вольфрама как побочный продукт синтеза.

В процессе получения карбида вольфрама методом СВС в сочетании с методом химического диспергирования установлена управляемость размера зерна. Данная технология позволяет получать в промышленных масштабах ультра и нанопорошки карбида вольфрама с размерами частиц менее 100 -200 нм.

1.3. Получение монокарбида вольфрама из рудных концентратов.

В [21] исследовали параметры процесса получения порошков WC непосредственно из рудных концентратов путем пропускания природного газа через расплав $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--NaCl}$ при 1050 и 1100 °С.

Порошок монокарбида осаждался на стенках реактора и газопроводящей трубки. Уровень загрязненности полученного порошка WC близок к таковому для WC, полученному по стандартным технологиям, а стоимость его составляет около 60% от стоимости стандартного монокарбида вольфрама.

Новый процесс получения монокарбида вольфрама разработан в научно-исследовательском центре Горного отдела Министерства внутренних дел США [22]. Карбид вольфрама получают непосредственно из вольфрамитовых концентратов, минуя стадию получения паравольфрамата аммония.

Процесс включает две стадии:

- высокотемпературное разложение концентратов в расплаве солей хлоридов и силикатов (HTSX-процесс);
- получение WC обработкой хлоридной фазы метаном.

Первая стадия включает разложение шеелита или вольфрамита при 1050 °С и выделение двух жидких фаз. Одна из них содержит 98% вольфрама в системе Na-W-Cl.

На второй стадии расплав обрабатывают природным газом (метаном) при 1050-1070 °С. Это приводит к образованию монокарбида вольфрама, который легко измельчается, высокочистый и на 30% дешевле такового, полученного по классической технологии.

Высокопроизводительный метод получения крупнозернистых кристаллов монокарбида вольфрама описан в [23].

Метод характеризуется:

- высокой производительностью;
- многообразием исходного сырья;
- стехиометричностью и химической чистотой, в т.ч. – по кислороду, азоту, свободному углероду, переходным металлам; отсутствием W_2C .

1.4. Получение гранул монокарбида вольфрама.

По мнению авторов работы [24], разработанная ими новая технология позволяет получать гранулы карбида вольфрама взамен получения заготовок из WC (масса 10-12 кг) плавкой смеси W+C в электропечах сопротивления с прямым разогревом графитового тигля.

Гранулы предлагается получать методом индукционной плавки смеси W+C в водоохлаждаемом тигле диаметром 20-30 мм. Расплав WC распыляют, обеспечивая быстрое его охлаждение от 2800 °С до 1000 °С. Благодаря этому получают гранулы WC размером 3-20 мкм. Структура гранул позволяет

увеличивать срок их эксплуатации, применять в нефтяной промышленности и очистных фильтрах. Плакирование гранул WC никелем способствует повышению их эксплуатационных свойств.

1.5. Получение WC за счет регенерации твердосплавного лома.

Актуальной на сегодня является проблемы регенерации лома использованных твердосплавных изделий, технологический брак пластинок металлорежущего, бурового инструмента, фильер, форсунок, футеровочных деталей, размольных тел и др.

Разработанные и действующие сегодня технологии регенерации лома твердосплавных изделий в большей мере обеспечивают реализацию поставленных задач (химические, механические, химико-механические технологии и др.).

Конечной целью данного направления является использовать продукты регенерации для воспроизводства исходных компонентов производства вольфрама, кобальта, карбидов вольфрама, титана, тантала, вольфрамового ангидрида и др.

Практическим достижением в данном вопросе являются результаты работы [25]. Монокарбид вольфрама получали из ангидрида вольфрама, являющегося продуктом регенерации твердосплавного лома. При выполнении работы установлено – повышение температуры карбидизации способствует росту размера частиц WC, однако кристаллическая структура является при этом более совершенной.

Сотрудниками научно-технологического концерна «АЛКОН» НАН Украины разработана прогрессивная, экологически чистая «бескислотная» и «бессажевая» технология переработки кусковых отходов твердых сплавов с использованием прецизионно-контролируемой метано-водородной газовой среды. Технология позволяет получать регенерированные твердые сплавы различных составов по качеству соответствующих государственным стандартам.

Важной практической особенностью разработанной промышленной технологии является возможность многократно использовать дефицитный вольфрам [26]. Применение этой технологии в 1,5 раза снижает затраты на производство твердосплавных изделий.

Практически все вышеприведенные существующие и перспективные методы разработаны для получения монокарбида вольфрама.

Полукарбид вольфрама получают в основном литьевым способом, как и сплавы с его содержанием (рэлит и др.) [27].

1.6. Получение WC с кубической структурой.

Литьевым способом – дуговой плавкой в лабораторной вакуумной печи получали кубический карбид вольфрама, легированный титаном, цирконием, гафнием. В основу легирования положен принцип, что добавки указанных металлов снижают температуру эвтектоидного распада кубического карбида вольфрама, соответственно – и скорость этого процесса.

Вследствие этого дополнительно измельчается эвтектоидная структура (W_2C+WC) по сравнению с нелегированными сплавами [28].

Согласно [28], стабилизированный кубический карбид вольфрама, наряду с полукарбидом и монокарбидом вольфрама, обнаруживается при введении более 2% атомных титана в карбид вольфрама, содержащего 38-41 % атомный углерода. Кубическая фаза карбида вольфрама обнаружена в сплавах с содержанием гафния: 1 % ат. (38 и 39 % ат. C), 4% ат. (38 и 40 % ат. C), и в сплавах, содержащих цирконий, 2 % ат. при содержании углерода 38% ат.

Период кристаллической решетки кубического карбида вольфрама равен $4,225 + 0,005$ А для сплава с 2 % ат. циркония (38 % ат. углерода) и для сплава с содержанием 2 % ат. гафния (38 % ат. углерода) [28].

Карбид вольфрама с кубической структурой получали в работе [29] при приготовлении тонких пленок карбида вольфрама реактивным высокочастотным распылением.

Пленки карбида вольфрама толщиной 150-300 нм наносили на фольгу из тантала при температуре ниже 50 °С и скорости осаждения 2,5-5 нм/мин. в атмосфере смеси аргона и CH_4 при общем давлении 5 Па. Углерод в пленках присутствовал в составе карбида вольфрама и свободного графита. При содержании CH_4 в газовой среде до 2 % мол. наблюдали только карбид вольфрама. С повышением содержания CH_4 появляется свободный углерод. При содержании CH_4 менее 10% мол. в пленке методом рентгенографии обнаружили карбид вольфрама с кубической кристаллической решеткой. При содержании CH_4 более 10 % мол. пленка имеет аморфную структуру [29].

Порошки карбида вольфрама с кубической решеткой получали в искровом разряде авторы работы [30]. В работе изучалась взаимосвязь технологических параметров синтеза с изменением структурного и фазового составов порошка карбида вольфрама с кубической структурой, полученного из жидкой фазы.

Порошок карбида вольфрама с кубической структурой синтезировали в индустриальном масле И-20 с применением вольфрамовых электродов. Энергия импульса составляла 0,25 Дж, длительность – 45 мкс. Исследования проводили на специально изготовленных образцах [30].

В рассматриваемом методе структурообразование частиц происходит при одновременно протекающих с высокой скоростью процессах кристаллизации расплава и конвективно-диффузионного переносов углерода в затвердевающем материале.

При этом скорость процесса формирует размер и расположение частиц, а конвективно-диффузионные переносы определяют скорость синтеза и фазовый состав частиц. Оптимальное сочетание этих факторов позволяет управлять структурой и фазовым составом частиц порошка карбида вольфрама с кубической структурой.

Для синтеза в электроискровом разряде характерны:

- высокая скорость нагрева;
- высокая скорость охлаждения;
- малые изотермические выдержки при максимальных температурах;
- нестационарный поток подводимого количества углерода, поставщиком которого является диэлектрическая жидкость;
- температурно-скоростные факторы, термодинамические и химические процессы происходящие в углеродсодержащей жидкости определяются параметрами импульса и обуславливают кинетику кристаллизации (форму и размер), степень переохлаждения и др. параметры.

Кристаллохимическая природа образования карбида вольфрама с кубической кристаллической структурой и температурно-скоростные условия в электроискровом разряде определяют основной фазовый состав порошка.

Изменение концентрации активного углерода носит взрывной характер который зависит от параметров импульса и химического состава углеродсодержащей жидкости. Полученные рассматриваемым методом частицы порошка кубического карбида вольфрама, кристаллизующиеся из жидкой фазы, имеют сферическую форму с размерами 5-40 мкм и неправильную форму (20-80 мкм WC_{1-x}) [30].

Установлено, что при размере частиц 15-20 мкм возможно образование однородной по сечению структуры. Микротвердость колебалась в пределах 25-30 ГПа.

Авторами работы [30] подчеркивается – большие скорости нагрева и охлаждения способствуют образованию мелкозернистой структуры карбидов вольфрама, кристаллизующихся из жидкого состояния. Изменение времени импульса приводит к изменению размера зерен, содержания кубического и полукарбида вольфрама, а также значения микротвердости по сечению получаемых частиц порошка. Длительность импульса определяет время изотермической выдержки в процессе карбидообразования. Увеличение времени длительности импульса приводит к росту размера частиц порошка карбида вольфрама с кубической кристаллической решеткой.

Вышеописанные методы получения кубического карбида вольфрама в настоящее время являются лабораторными. Основным фактором, сдерживающим

разработку промышленного метода получения кубического карбида вольфрама, является его эвтектоидный распад $WC_{1-x} \rightarrow W_2C + WC$, протекающий с большой скоростью, который трудно предотвратить обычными методами закалки.

В этой связи представляет интерес практическая реализация идеи «замораживания» жидкого металла, приведенная в работе [31].

Сущность заключается в том, что фиксация атомов в пространстве, торможение диффузии и устранение причин для массопереноса может быть реализовано при условии минимального перепада температур в стенке слитка (частицы) по всем направлениям координатных осей. Для формирования энергетических уровней и процессов релаксации в [31] предлагается накладывать давление на слиток (материал) с различной скоростью при температуре на 20-30 К выше температуры начала кристаллизации (эвтектоидного распада) кубического карбида вольфрама. Данное предложение хорошо согласуется с идеей, высказанной Г.В. Самсоновым в 1975 г. в работе [32].

2. Свойства карбидов вольфрама

Из широкого спектра исследований системы вольфрам-углерод за период 1974-2010 годы менее всего в литературе освещены свойства особенно кубического и нанокарбидов вольфрама.

В большинстве случаев исследователями уточнялись ранее полученные результаты с использованием более совершенного оборудования и методов исследований. Полученные результаты интерпретировались с позиций, существующих в конкретное время теорий физики и химии твердого тела.

Основное внимание уделялось разработке более экономичных методов получения карбидов вольфрама, изучению влияния различных факторов: высоких давлений, температур, ударно-волнового, радиационного воздействия и др., на свойства карбидов вольфрама с целью расширения областей их практического применения.

Уточненные после 1974 г. значения некоторых физико-механических свойств практически совпадают или близки к таковым, определенным до 1974 г. (см. таблицу 1). Основной массив информации за анализируемый период посвящен монокарбиду вольфрама, в меньшей мере – поликарбиду вольфрама и в значительно меньшей мере – карбиду вольфрама с кубической кристаллической решеткой.

Свободную энергию образования Гиббса исследовали в [36]. Циркуляционным методом исследовали состав газовой смеси CH_4/H_2 в термодинамическом равновесии

с MO_2 монокарбидом вольфрама. Содержание CH_4 определяли с использованием высокочувствительного газохроматографического метода с плазменно-ионизационным детектором. Согласно расчетам полученных данных свободная энергия Гиббса для монокарбида вольфрама составила $-52330+14,06$ ТДж/моль.

Работы многих исследователей были направлены на выявление теоретической и практической взаимосвязи свойств между собою и со структурой карбидов вольфрама.

Значения большинства свойств карбидов вольфрама, взятые из двух литературных источников [33] и [34], изданных с интервалом в пятнадцать лет – в 1974 и 1989 г. г., приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что из приведенных 52 свойств по 22 свойствам полукарбид вольфрама отличается от монокарбида вольфрама. При этом из 22 отличающихся свойств значения 11 свойств полукарбида вольфрама выше, чем у монокарбида вольфрама. Однако значения основных эксплуатационных свойств (модуль продольной упругости, модуль сдвига, предел прочности на сжатие и растяжение) монокарбида вольфрама превосходят значения таковых полукарбида вольфрама.

Применение карбидов вольфрама в производстве определяется конкретными условиями эксплуатации. В этой связи представляет практический интерес попытка установить причину применения полукарбида и монокарбида вольфрама в различных областях машиностроения. Как правило, карбиды вольфрама в чистом виде в производстве не эксплуатируются. В производстве применяются сплавы или соединения на основе карбидов вольфрама (сплав рэлит, металлокерамические твердые сплавы и др.).

Полукарбид вольфрама, содержащий углерода в два раза меньше чем монокарбид вольфрама, в производстве используется как основной компонент износостойких наплавочных материалов на деталях машин, работающих в условиях интенсивного абразивного износа (лопаты бульдозеров, зубья ковшей экскаваторов и др.).

Монокарбид вольфрама успешно эксплуатируется в составе металлокерамических твердых сплавов для обработки металлов резанием, штамповкой, при бурении и др.

Характерная для полукарбида вольфрама и материалов на его основе (рэлит) мелкозернистая плавкая структура находится в напряженном состоянии и более чувствительна к виброударам с одновременным воздействием температуры, давления, трения, приводящим к её разрушению.

Таблица 1

№ п.п.	Свойство	Единица измерения	Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И. Чаплыгин. Карбиды вольфрама. К. 1974 [33].		WC _{1-x}	Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. 1989. [34].			
			W ₂ C	WC		γ-W ₂ C	β-WC	ε-WC	α-WC
			1	2		3	4	5	6
1.	Кристаллохимические свойства								
1.1.	Сингония		Гексагональная (плотн.уп.)	Гексагональная (примитивная)	Кубическая [34]	Гексагональная (γ)		Гексагональная (ε)	
1.2.	Пространственная группа		P6m2(D _{3h})	O _h ⁵ – F _m 3 _m		D _{6h} ⁴ – $\frac{P6_3}{mmc}$		D _{3h} ¹ – P6 _m ²	
1.3.	Тип структуры		Mo ₂ C	WC	NaCl [34]	Rh8		WC	
1.4.	Периоды решетки:	нм							
	a		0,2994	0,2306	0,422 [34] 0,4215 [33]	0,2992		0,2906	
	c		0,4724	0,2837	0,4230* [28]	0,4722		0,2836	
	c/a		1,578	0,976	0,4225** [28]	1,58		0,975	
1.5.	Содержание металлоида:	%							
	атомный					33,33		50,0	
	массовый		3,16	6,13		3,16		6,13	
1.6.	Область гомогенности	% ат. углерода	28,5-33,3	49,8-50,2	38-40 [34]	30-33,3		50-51	
1.7.	Молекулярная масса	мм.кг·10 ³				379,711		195,861	
1.8.	Полиморфные и фазовые превращения					Тетрагональная (α) – в ромбическую (β) при 2100 °С			

№ п.п.	Свойство	Единица измерения	Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И. Чаплыгин. Карбиды вольфрама. К. 1974 [33].		WC _{1-x}	Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. 1989. [34].				
			W ₂ C	WC		γ-W ₂ C	β-WC	ε-WC	α-WC	
			1	2		3	4	5	6	7
1.9.	Плотность:	г/см ³								
	<i>практическая</i>					17,20		15,5-15,7		
	<i>расчетная</i>		17,18	15,67		17,18		15,77		
1.10.	Максимальная температура устойчивого состояния	°C	1300-2795 [48]	2755 [48]	2525-2785 [48]					
2.	Термические свойства									
2.1.	Тепловой эффект образования из элементов ΔH_{298}°	$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	10,99	8,39						
2.2.	Стандартная энтропия S_{298}°	$\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$		8,5±1,5 [48]						
2.3.	Энтропия образования из элементов ΔS_{298}°	$\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C}}$		-0,31 [48]						
2.4.	Свободная энергия образования ΔF	$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	11,73-20°C 42,12-2730°C	8,43-20°C 20,20-2730°C						
2.5.	Мольная теплоемкость	$\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	18,30-20°C 29,18-2730°C	9,86-20°C 18,40-2730°C						
2.6.	Удельная массовая теплоемкость	$\frac{\text{кал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	48,21-20°C 76,87-2730°C	50,34-20°C 93,97-2730°C						
2.7.	Мольная энтальпия $H_T - H_{298}$	$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	15,42-730°C 68,42-2730°C	8,91-730°C 41,48-2730°C						

№ п.п.	Свойство	Единица измерения	Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И. Чаплыгин. Карбиды вольфрама. К. 1974 [33].		WC _{1-x}	Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. 1989. [34].			
			W ₂ C	WC		γ-W ₂ C	β-WC	ε-WC	α-WC
			1	2		3	4	5	6
2.8.	Удельная массовая энтальпия H _T -H ₂₉₈	$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	40,60-730°C 180,34- 2730°C	45,52-730°C 211,79- 2730°C					
2.9.	Температура плавления	°C	2776	2776±5		2780±5 конгруэнт- ное плавлени- е; 2776±12 перитектика	2720±12 перитектика ; 2780±5 перитектика	2776±10	2747±12
2.10.	Температура кипения	°C (K)	6000 (6273)	6000 (6273)					
2.11.	Характеристическая температура	°K	330	453				493	
2.12.	Электронная теплоемкость	$\frac{\text{МДж}}{\text{форм} \cdot \text{град}}$						0,79	
2.13.	Коэффициент термического расширения α·10 ⁶	град	5,80	3,84		5,80 (293-543 K)		5,68 (293-1273 K)	
2.14.	Теплопроводность	$\frac{\text{кал}}{(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{с} \cdot \text{°C})}$				29,3 (298 K)		34,0-53,8 (300-1200 K)	
2.15.	Коэффициент теплопроводности λ	$\frac{\text{кал}}{(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{°C})}$	0,07	0,290					
2.16.	Теплота плавления	°C (K)	2795 (3068) конгру- энтное [48]	2785 (3058) перитекто- идное [48]					
2.17.	Энергия кристаллической решетки E _α	$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	2000 [48]	2760 [48]					

№ п.п.	СВОЙСТВО	Единица измерения	Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И. Чаплыгин. Карбиды вольфрама. К. 1974 [33].		WC _{1-x}	Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. 1989. [34].				
			W ₂ C	WC		γ-W ₂ C	β-WC	ε-WC	α-WC	
			1	2		3	4	5	6	7
2.18.	Энергия атомизации	ккал/моль		376 [48]						
2.19.	Среднеквадратичные смещения атомных комплексов при тепловых колебаниях $\sqrt{-2u_{29}}$		0,062 [48]	0,058 [48]						
2.20.	Параметры самодиффузии: [48]		W ₂ C←C	WC←C						
	<i>температура</i>	°C	1500-1850	1965-2370						
2.21.	Предэкспоненциальный множитель D	см ² /с	2	1,9·10 ⁻⁶						
2.22.	Энергия активации Q	кал/моль	85000	88000						
2.23.	Теплоемкость C _p :	Дж/(моль·К)						WC ₀₉₉		
	298,7 K							39,77		
	500 K							44,34		
	1000 K							49,57		
	2000 K							53,63		
	2500 K							60,54		
2.24.	Температура перехода в сверхпроводящее состояние	К	2,74	<21,28						
2.25.	Температура перехода из хрупкого в пластичное состояние	°C		1230				1500 горяче-прессованный, П=4%		

№ п.п.	Свойство	Единица измерения	Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И. Чаплыгин. Карбиды вольфрама. К. 1974 [33].		WC _{1-x}	Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. 1989. [34].			
			W ₂ C	WC		γ-W ₂ C	β-WC	ε-WC	α-WC
			1	2		3	4	5	6
3.	Электрические и магнитные свойства								
3.1.	Удельное электрическое сопротивление (20 °С)	мкОм·см	75,7±0,1	19,2±0,3					
3.2.	Коэффициент электрического сопротивления ×10 ³	град ⁻¹	+1,95	±0,495					
3.3.	Удельная электропроводность	Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	13200	52200					
3.4.	Коэффициент термо-э.д.с.	$\frac{\text{мкВ}}{\text{град}}$	-8,17	-23,3					
3.5.	Работа выхода	эВ	4,58±0,08	3,60 (2100 °С)					
3.6.	Постоянная Ричардсона	$\frac{a}{\text{см}^2 \cdot \text{град}^2}$	190	2,7					
3.7.	Постоянная Холла ×10 ⁻¹	$\frac{\text{см}^3}{\text{Кл}}$	-13,10±0,7	-21,8±0,3					
3.8.	Магнитная восприимчивость ×10 ⁶	на 1 моль		10 (20 °С)					
3.9.	Коэффициент излучения (длина волны λ=0,665 мм)		0,78 (800-1800 °С)	0,73-0,69 (800-1700 °С)					
4.	Механические свойства								
4.1.	Предел прочности при растяжении	МПа	50	340		49		333,2	
4.2.	Предел прочности при сжатии	МПа	2000	2700		1960		2646	
4.3.	Предел прочности при изгибе	МПа						343	

№ п.п.	Свойство	Единица измерения	Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И. Чаплыгин. Карбиды вольфрама. К. 1974 [33].		WC _{1-x}	Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. 1989. [34].			
			W ₂ C	WC		γ-W ₂ C	β-WC	ε-WC	α-WC
			1	2		3	4	5	6
4.4.	Твердость по Виккерсу HV:	ГПа				18,7		16,7	
	<i>плоскость [0001]</i>			25				18,8	
	<i>плоскость [0010]</i>			14,5					
4.5.	Микротвердость (P=30 г)	ГПа	19,90	17,30	25-30 [28]				
4.6.	Твердость по Роквеллу HRC:	ГПа	80	81					
4.7.	Изменение твердости HV:	ГПа				18,7		16,7	
	<i>до облучения</i>		19,9					16,9	
	<i>после облучения</i>		27,08					25,5	
4.8.	Модуль продольной упругости (Юнга)	ГПа		720		385±20		723,3	
4.9.	Модуль сдвига	ГПа		263				299,9	
4.10.	Модуль объемной деформации							409,6	
4.11.	Коэффициент Пуассона			0,31				0,206	
4.12.	Системы скольжения дислокаций (первичные)							[1010] <0001> [1010] <1120> [1010] <1123>	
5.	Химические и огнеупорные свойства								
5.1.	Стойкость к окислению:								
	<i>при 600-700</i>	°С		значительное окисление					

№ п.п.	СВОЙСТВО	Единица измерения	Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И. Чаплыгин. Карбиды вольфрама. К. 1974 [33].		WC _{1-x}	Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. 1989. [34].				
			W ₂ C	WC		γ-W ₂ C	β-WC	ε-WC	α-WC	
			1	2		3	4	5	6	7
	<i>при 800-1200</i>	°С		полное окисление						
5.2.	Смачиваемость расплавленными металлами:	Краевой угол смачивания Θ								
	<i>железом при 1490-1550 °С (вакуум, аргон)</i>			0						
	<i>никелем при 1380-1450 °С (вакуум, аргон)</i>			0						
	<i>кобальтом при 1420-1500 °С (вакуум, аргон, водород)</i>			0						

* Легирован титаном – 1% ат. [28]

** Легирован цирконием, гафнием – 1% ат. [28].

Для монокарбида вольфрама и материалов на его основе характерна более равновесная и менее напряженная структура.

Немаловажное влияние на стойкость при эксплуатации полукарбида и монокарбида вольфрама оказывает степень дефектности их кристаллической решетки.

Полукарбид вольфрама имеет более дефектную кристаллическую решетку [35] и соответственно более низкую эксплуатационную стойкость при металлообработке.

3. Влияние технологических и внешних факторов на структуру и свойства карбидов вольфрама.

Зависимость свойств от температуры карбидизации исследовалась в [37]. Для исследования были приготовлены две партии монокарбида вольфрама.

Первая партия – низкотемпературная (НТ). Монокарбид вольфрама получали восстановлением вольфрамового ангидрида при температурах 650 и 850 °С с последующей карбидизацией при 1450 °С.

Вторая партия – высокотемпературная (ВТ) получалась восстановлением вольфрамового ангидрида при температуре 1200 °С и карбидизации при 2200 °С.

По суммарному содержанию металлических примесей и значениям периодов кристаллических решеток ($a = 2,905 \text{ с} - 2838 \text{ \AA}$), а также размерам зерен после размола (0.7 мкм) партии НТ и ВТ примерно одинаковы.

Пористость образцов партии НТ – 3-6 % , партии ВТ – 4-11 %.

Предел прочности при изгибе и ударная вязкость измерялись на образцах с размерами 2x2x25 мм – пять измерений.

Микротвердость измерялась на образцах с размерами 2x2x5 мм по 20 измерений.

Результаты исследования свойств образцов анализируемых партий приведены в таблице 2.

Авторами работы [37] сделан вывод – условия получения монокарбида вольфрама не оказывают влияния на его свойства, приведенные в табл. 2.

Различие значений предела прочности при изгибе и ударной вязкости объясняется обычным разбросом и небольшим отличием образцов по пористости.

Различие значений микротвердости партий НТ и ВТ авторы объясняют

величиной зерна и возможного наклепа образцов партии ВТ.

Структура сопоставляемых партий образцов соответствует пространственной группе ДЗН-Р6м2. Нейтронограммы образцов идентичны. Локализация углеродных атомов с повышением температуры карбидизации не изменяется.

В [37] на образцах диаметром 15 мм и высотой 3 мм определялась предварительная зависимость относительного модуля нормальной упругости (E_t/E_0) от температуры.

Модуль нормальной упругости определяли резонансно-импульсным ультразвуковым методом.

Результаты определения зависимости показали, что с повышением температуры относительный модуль нормальной упругости уменьшается.

Свойства спеченных (НТ) и горячепрессованных (ВТ) образцов карбида вольфрама [37].

Таблица 2.

Партия образцов (режимы получения)	Плотность, г/см ³	Микро- твердость, кгс/мм ²	Предел прочности при изгибе, кгс/мм ²	Ударная вязкость, $\frac{\text{кг} \cdot \text{мм}}{\text{мм}^2}$	τ , МкМ
Спекание (1500 °С, 1-2 ч.) – НТ*	14,9	1690	48	1,1	1
Горячее прессование (2300 °С, 200 кгс/см ² , 15-30 мин) – ВТ**	15,2	1790	53	1,3	1

* – низкотемпературное спекание;

** – высокотемпературное спекание.

Установлено, что для образцов партии ВТ изменение относительного модуля нормальной упругости происходит значительно интенсивнее, чем у образцов партии НТ. Дефект модуля (отклонение от линейной температурной зависимости) проявляется при высоких температурах. Предел прочности при изгибе также изменяется в зависимости от температуры. До 1200 °С (в хрупкой области), предел прочности при изгибе для образцов партий НТ и ВТ примерно идентичны.

Начиная с 1300 °С, появляется пластичность. У образцов партии ВТ пластичность проявляется в большей мере (угол загиба НТ 30-40°, у образцов ВТ – около 90°).

Значение предела прочности при изгибе в рассматриваемых условиях у образцов партии НТ выше, чем у образцов партии ВТ.

Согласно [37], повышение температуры карбидизации вольфрама приводит к большей сегрегации кобальта (вносимого при размоле в монокарбид вольфрама)

в приграничных прослойках. У образцов партии ВТ локализация примесей (в т.ч. и железа) существенно выше, чем у образцов партии НТ. Это вызвано тем, что образцы партии ВТ не подвергались размолу, что приводит к интенсивному формированию границ.

Влияние ударно-волновой обработки на рентгеновские эмиссионные $SK\alpha$ -спектры карбидов вольфрама изучалось в [38]. Рентгеноспектральные исследования порошка монокарбида вольфрама, подвергнутого ударно-волновой обработке, проводили в трехконтурном устройстве. Давление по фронту детонационной волны составляло около 20 ГПа, скорость детонации составляла 7500 м/с. Давление увеличивалось в каждом последующем контуре. Порошки карбида вольфрама исследовались после ударно-волновой обработки в каждом контуре. Рентгеноструктурным анализом установлено – в образцах карбида вольфрама, обработанных в первом и втором контурах образуются микродеформации и повышается дисперсность порошка. В образцах, обработанных в третьем контуре дисперсность порошка увеличивается, в нем происходит упорядочение дефектов и частичный отжиг под воздействием максимально высокого давления и температуры.

Для изучения энергетического распределения Ср-состояний монокарбида вольфрама исследовались ультрамягкие рентгеновские эмиссионные $SK\alpha$ -спектры. Спектры исследовались на спектрометре РСМ-500 с дифракционной решеткой с периодом 600^{-1} мм, аппаратные искажения были не более $\Delta E_{ан} = 0,2$ эВ. Образец порошка монокарбида вольфрама втирали в охлажденный медный анод. Измеряли спектры рентгеновской трубкой с параметрами 5 кВ и 5-20 мА. Чисткой аргоном удалялись примеси с поверхностей частиц порошков монокарбида вольфрама.

На основании проведенных экспериментов авторами работы [38] сделан вывод: при ударно-волновой обработке на поверхности частиц порошка монокарбида вольфрама в первом контуре выделяется аморфный углерод вследствие миграции атомов из объема частиц на их поверхности.

Повышение давления ударно-волновой обработки во втором контуре способствует превращению аморфного углерода на поверхности частиц монокарбида вольфрама в алмазоподобную пленку. При максимальном давлении в третьем контуре в результате частичного отжига дефектов и сближения атомов углерода возникают дополнительные связующие Ср-состояния, из-за чего

уменьшенные связи С-С сохраняются до 1500 °С.

Кристаллографическая природа пластической деформации фазы карбида вольфрама в твердом сплаве ВК8 исследовалась в работе [39].

Основной размер частиц карбида вольфрама составлял 3-5 мкм (в отдельных участках – 5-12 мкм). Образцы подвергались различным видам нагрузок, в т. ч. – одноосному сжатию, упрочняющей чистовой ультразвуковой обработке, алмазному шлифованию. Выбор указанных методов обработки определялся возможностью применять разные схемы нагрузок, а также величиной скорости деформации $\dot{\epsilon}$, составляющей 10^{-4} - 10^{-3} с⁻¹. Исследование проводилось на образцах твердого сплава с размерами 5x5x10 мм.

Согласно [39], карбид вольфрама имеет простую гексагональную кристаллическую решетку с соотношением $c/a=0,976$, с координатами атомов вольфрама (0, 0, 0), углерода (1/3, 2/3, 1/3). Расстояние между атомами вольфрама $W-W=2,94 \cdot 10^{-10}$ м, расстояние между атомами вольфрам-углерод составляет $2,22 \cdot 10^{-10}$ м, коэффициент упаковки составляет 0,31 (рыхлая). Удельную нагрузку при одноосном сжатии изменяли от 60 до 90 %, прочность – с интервалом 10 процентов. Скорость деформации составляла 10^{-3} - 10^{-4} с⁻¹. Поверхности образцов перед одноосным сжатием шлифовали по контактными поверхностям до $Ra=0,16$ - $0,18$ мкм, а исследуемые поверхности полировали до $Ra=0,05$ - $0,025$ мкм. Отклонение от плоскопараллельности по площади торца (контактные поверхности) – не более 0,03 мм.

Исследование поверхности образцов после одноосного сжатия показало, что следы пластической деформации выявляются в большей степени на зернах карбида вольфрама прямоугольной формы.

При пределе прочности на сжатие 2500 МПа на сферических зернах возникают группы параллельных полос скольжения, расположенных близко друг к другу, а на зернах треугольной формы – слабо выраженные единичные.

При пределе прочности на сжатие 2800-3100 МПа обнаружили прерывистые волнистые следы сдвига на зернах карбида вольфрама призматической ориентации и группы прямолинейных полос на зернах с базисной ориентацией.

На отдельных зернах обнаружены полосы в пересекающихся направлениях.

Выявлено также дробление зерен карбида вольфрама по полосам скольжения. По мнению авторов работы [39], когда предел прочности при сжатии приближается по величине к временному пределу прочности, а уровень

касательных напряжений в зернах карбида вольфрама с призматической ориентацией достигает критического напряжения сдвига для новых систем скольжения, создаются условия для развития множественного скольжения. Количество таких зерен в плоскости шлифа ограничено.

Ультразвуковую обработку образцов проводили при усилии прижима 100-300 Н, амплитуде колебаний инструмента 5-25, частоте колебаний 20-60 кГц, относительной скорости детали 3-10 м/мин. Скорость деформации составляла 1000 с^{-1} .

Алмазное шлифование образцов проводили по глубинной схеме периферией круга АПП 250 из алмазов зернистостью 125/100 на металлической связке. Скорость круга составляла 30 м/с, усилие прижима – 80-200 Н, глубина шлифования – 0,2-0,5 мм. Обработку производили при обильном охлаждении 10%-ным водным раствором NaNO_3 . Перед ультразвуковой обработкой исследуемые поверхности образцов шлифовали до чистоты $Ra=1,25-0,63 \text{ мкм}$, а после ультразвуковой обработки полировали до $Rz=0,05-0,025 \text{ мкм}$.

Характер деформирования зерен карбида вольфрама при ультразвуковой обработке и алмазном шлифовании значительно отличается от таковых при одноосном сжатии. Прилагаемые усилия при ультразвуковой обработке и алмазном шлифовании существенно ниже, а скорость деформации – намного выше. Анализ следов скольжения на зернах карбида вольфрама как при ультразвуковой обработке, так и при алмазном шлифовании показал: процессы пластической деформации идут одинаково, проявляется развитая сетка извилисто-прерывистых следов, дробятся зерна по плоскостям скольжения. Количество зерен с перечисленными признаками пластической деформации в плоскости шлифа составляет около 70-80 %.

Результаты сопоставления условий деформирования и расположения следов скольжения при рассмотренных видах обработки показывает, что интенсивному развитию скольжения в зернах карбида вольфрама ориентации (0001) и (1010) способствует большая скорость деформации при алмазном шлифовании.

В [39] подчеркивается: кристаллографическая природа пластической деформации в зернах карбида вольфрама твердого сплава для исследованных видов обработки имеет общие признаки деформирования, а именно – локализация пластической деформации в объеме зерна и дробление зерен по

полосам скольжения. Степень развития множественного скольжения предопределяет образование дислокационных построений, характеризующих эксплуатационные свойства твердого сплава в целом.

Зависимость температуры плавления карбида вольфрама от давления до 80 кбар исследовалась в работе [40].

Для проведения исследований применялась камера высокого давления. Давление в камере создавалось движущимися навстречу друг другу поршнями на 300 тонном гидравлическом прессе. Средой, передающей давление, являлась каменная соль, в которую помещался исследуемый образец.

Образец карбида вольфрама готовился путем засыпки порошка в осевое отверстие диаметром 5 и высотой 6 мм таблетки, выточенной из монокристалла каменной соли. После засыпки порошка карбида вольфрама отверстие в таблетке закрывалось крышкой из графита для лучшего контакта образца с торцами поршней. Собранная таблетка помещалась в камеру, внутри которой создавалось давление. Измерение температур плавления, соответствующих приложенным давлениям, осуществлялось оптическим методом по излучению образца, разогретого переменным электротокком. Ток подводился к образцу через поршни, создающие давление в камере. Интенсивность излучения, соответствующая определенной температуре образца, измерялась в трех точках эмиссионного спектра, соответствующих длинам волн $\lambda_1=420$ мкм, $\lambda_2=622$ мкм, $\lambda_3=825$ мкм. Температура определялась в соответствии с законом излучения Планка, по отношению интенсивностей двух узких спектральных участков, соответствующих двум длинам волн $J_1(\lambda_1)/J_2(\lambda_2)=J_1(T)$. Каждую температуру определяли дважды. Температура плавления исходного карбида вольфрама составляла 3140 ± 50 К.

В работе [40] установлено, что в случае измерения зависимости температуры плавления карбида вольфрама от давления, заметно некоторое расхождение в измерении одной и той же температуры.

Температуры, измеренные по $J_2(\lambda_2)/J_3(\lambda_3)$, ниже по значению, чем температуры измеренные по отношению $J_1(\lambda_1)/J_2(\lambda_2)$. При высоких давлениях это расхождение особенно заметно. Авторы работы [40] предполагают, что это связано с изменением спектральной поглощающей способности паров образца, возможно в результате образования новых соединений, в частности –

полукарбида вольфрама, либо в результате разложения исходного карбида вольфрама на составляющие элементы.

По результатам исследований авторами работы [40] сделан вывод – температура плавления карбида вольфрама не зависит от давления в исследованном диапазоне до 80 Кбар.

Расчет средней температуры по методу наименьших квадратов по всем экспериментальным точкам позволил определить ее значение – 3120 ± 166 К. Вероятная ошибка в измерении температуры составляла 3,6 %, в измерении давления – 6 %.

Магнитная восприимчивость и термическая стабильность размера частиц нанокристаллического карбида вольфрама исследовалась в работе [41].

Нанопорошок карбида вольфрама получали плазмохимическим методом из оксида вольфрама и пропана при температуре 3300-3800 К в водородной плазме с последующим гомогенизирующим отжигом при 100-300К в атмосфере аргона. Полученный средний размер частиц составлял 55 нм. С целью исключения побочных эффектов, обусловленных малым размером частиц, дополнительно измеряли магнитную восприимчивость крупнозернистого (6 мкм) порошка карбида вольфрама. Измерение магнитной восприимчивости по методу Фарадея проводили в вакууме 10^{-3} мм рт.ст. при температуре 300-1250 К в магнитных полях напряженностью 72; 80; 88 кЭ. Определили, что крупнозернистый карбид вольфрама является слабым парамагнетиком с восприимчивостью при 300 К равной $0,058 \cdot 10^{-6}$ см³г⁻¹. Магнитная восприимчивость нанопорошка карбида вольфрама в области исследованных температур больше, чем у крупнозернистого порошка карбида вольфрама. При температурах 300-1250 К нанокристаллический порошок карбида вольфрама сохраняет неизменным размер частиц – 55 нм. Непосредственного влияния размера частиц на его магнитную восприимчивость не обнаружено, поскольку размер частиц 55 нм еще не приводит к дискретности электронных состояний карбида вольфрама. Подобный эффект можно ожидать при размере частиц не более 5 нм.

Влияние размола на изменение субмикроскопической пористости в порошках карбида вольфрама исследовали в работе [42].

Исследование проводили методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в процессе размола порошка карбида вольфрама.

Порошки карбида вольфрама, полученные восстановлением вольфрамового ангидрида по высоко- и низкотемпературным технологиям, подвергали мокрому размолу (соотношение массы шаров и смеси 6:1) в течение 12, 24, 48, 96 ч. Путем кипячения смеси в растворе соляной кислоты удаляли кобальт. Из чистого порошка карбида вольфрама прессованием (100 кг/см^2) получали образцы для исследований. Толщина образцов составляла 8-10 мм. Установлено, что при размолу в течение 12 и 24 ч. не происходит значительного изменения размеров субмикроскопических пор, но заметно возрастает занимаемый ими объем.

Такой характер изменения субмикроскопической пористости подтверждает преобладание процессов дробления при размолу порошков. При размолах в течение 48 и 96 ч. происходит дальнейшее увеличение субмикроскопической пористости, при этом рост размеров субмикропор заметнее, чем увеличение отношения занимаемых ими объемов. Авторами работы [42] предполагается, что процессы дробления в этом случае происходят менее интенсивно, а диффузия вакансий активизируется.

В работе [43] исследовали влияние высокотемпературной деформации на межзеренные дислокации. Исследованию подвергались образцы из твердого сплава карбид вольфрама – кобальт при температурах 1000-1300 °С. Механизм ползучести изучался, когда фаза карбид вольфрама контролирует процесс деформации.

Авторами работы [43] предложена модель микроструктурной деформации, предполагающая наличие как скольжения границ зерна карбида вольфрама, так и межзеренной ползучести. Только у совпадающих границ карбид вольфрама – карбид вольфрама с ориентировкой $\varepsilon=2$ обнаружены дислокации. Ориентировка $\varepsilon=2$ характеризуется вращением на угол менее 90° вокруг оси (1100), перпендикулярной плоскости (1100) карбидной фазы. После наложения высокотемпературной деформации обнаружено большое количество границ зерен карбида вольфрама с ориентировкой $\varepsilon=2$. Согласно выполненному авторами работы [43] анализу дислокаций, большинство межзеренных дислокаций имеют компоненту вектора Бюргерса, направленную из граничной плоскости. Стереографическая проекция совпадающих границ с ориентировкой $\varepsilon=2$ показала малую вероятность распространения дислокаций путем скольжения.

Поведение карбида вольфрама в процессе окисления изучалось в работе [44]. Выявлено значительное окисление карбида вольфрама начиная с 500 °С.

При этом образуется пленка желтого, фиолетового, коричневого цветов, состоящая из различных окислов вольфрама (α , β , γ WO_3), а также βWO_3 . При 600 °С окалина становится сыпучей, а с повышением температуры окисление карбида вольфрама существенно ускоряется. При 800 °С образцы полностью окислены. По мнению авторов работы [44] этому способствует выделение газообразных окислов CO (CO_2) и летучего окисла вольфрамового ангидрида. При 1100 °С процесс окисления поверхностей образца замедляется за счет спекания окислов.

3.1. Взаимосвязь свойств карбида вольфрама

Исследование взаимосвязи термодинамических и механических свойств твердых и тугоплавких соединений, в том числе и карбида вольфрама, проводилось в работе [45]. Целью работы являлось определить количественную зависимость твердости и сжимаемости от структуры и термодинамических свойств соединений. Авторами работы [45] предложена формула расчета твердости по Виккерсу, в зависимости от стандартной свободной энергии Гиббса атомизации соединения типа $X_m Y_n$. Формула для случая кристаллов, у которых прочность связей между атомами слабо зависит от кристаллографического направления, имеет вид:

$$H = \frac{2\Delta G^\circ_{at}}{VN} \cdot \alpha\beta\varepsilon, \quad (1)$$

где V – мольный объем, $см^3 \cdot моль^{-1}$ ($WC=12,48$);

N – максимальное координационное число ($WC=6$);

α – коэффициент относительной пластичности по сравнению с алмазом ($WC=1$);

β – коэффициент, позволяющий учесть вклад полярности связей ($WC=0,924$);

ε – отношение количества валентных электронов, в среднем приходящихся на один атом, к количеству связей, образуемых им с соседними атомами (N).

Использование ε позволяет проводить расчеты твердости как для соединений с металлической связью, так и для соединений типа $A^I B^{VII}$ и $A^{II} B^{VI}$, BeO , MgO , $NaCl$ и т. д.. В работе [45] значение стандартной свободной энергии Гиббса атомизации соединений определяли по формуле:

$$\Delta G^\circ_{al} X_m Y_n = m\Delta G^\circ_{alx} + n\Delta G^\circ_{aly} - \Delta G_{fхтyn}, \quad (2)$$

где ΔG_{fxmyn} – стандартная свободная энергия Гиббса образования соединения $X_m Y_n$;

ΔG_{alx}° и ΔG_{aly}° – стандартные свободные энергии Гиббса атомизации элементов X и Y;

$\frac{2\Delta G_{at}^\circ}{VN} = 40,6$ ГПа для карбида вольфрама;

$\Delta G_f^\circ = 39,5$ кДж·моль⁻¹ для карбида вольфрама;

$\Delta G_{al}^\circ = 1517,9$ кДж·моль⁻¹ для карбида вольфрама.

Определенное авторами работы [45] по формуле теоретическое значение твердости по Виккерсу для карбида вольфрама составляет 37,6 ГПа. Экспериментальное значение твердости по данным [45] составляет 21,6 ГПа, т.е. теоретическое значение твердости выше экспериментального значения на 174 %. Наша попытка рассчитать по вышеприведенной формуле значение твердости для полукарбида вольфрама не реализовалась в связи с отсутствием в [45] значения коэффициента ε , в том числе – для расчета твердости карбида вольфрама.

Авторами работы [45] предложена также формула определения взаимосвязи сжимаемости вещества с его термодинамическими свойствами. Предполагается, что сжимаемость при комнатной температуре должна быть пропорциональна мольному объему и обратно пропорциональна свободной энергии Гиббса ΔG_{al}° (мера прочности химических связей).

$$K = g \cdot \frac{V}{3f\Delta G_{at}^\circ}, \quad (3)$$

где $f = \sqrt{\beta} = \frac{2X_x}{X_x + X_y}$ – степень ковалентности химических связей;

X_x и X_y – электроотрицательность элементов по Полингу;

3 - эмпирический коэффициент, определенный на основании экспериментальных данных по сжимаемости с нитридом бора кремния и германия;

g – поправочный коэффициент.

Рассчитанное в работе [45] значение объемной сжимаемости по формуле (3) для карбида вольфрама составляет 2,83, экспериментальное значение составляет 2,53, что находится в удовлетворительном соответствии.

Корреляционную зависимость между модулем объемного сжатия β (величина, обратная объемной сжимаемости) и твердостью в работе [45] предлагают рассчитывать по формуле:

$$H = \frac{2}{3} \cdot \frac{g\alpha\varepsilon\sqrt{\beta}}{N}, \quad (4)$$

Метод локального нагружения (МЛН) материалов жестким индентором приведен в работе [46]. Согласно [46], данный метод позволяет определять широкий спектр механических свойств (твердость, модуль продольной упругости, вязкость разрушения, предел прочности и текучести, температуру хладноломкости) хрупких керамических материалов, тонких покрытий, композиционных материалов, металлов и неметаллов.

Для определения методом МЛН модуля продольной упругости в [46] предлагается использовать формулу:

$$E_{\text{э}} = \frac{HV}{0,13N\left(\frac{h_y}{h}\right)}. \quad (5)$$

Здесь

$$\frac{1}{E_{\text{э}}} = \frac{1-V_1^2}{E_1} + \frac{1-V_2^2}{E_2}, \quad (6)$$

где: E_1, E_2 – модули продольной упругости для алмазного индентора и исследуемого образца;

V_1, V_2 – коэффициенты Пуассона для алмазного индентора и исследуемого образца.

Определив модуль продольной упругости по формуле (5), рассчитывают модуль продольной упругости материала исследуемого образца по формуле (6).

В работе [46] описана модель взаимосвязи твердости с пластичностью материалов методом вдавливания. За характеристику пластичности материала предлагается использовать безразмерный параметр δ_H – часть пластической деформации в общей упруго-пластической деформации под индентором. Указанный параметр определяется по формуле:

$$\delta = 1 - \frac{14,3(1-V-2V^2) \cdot HV}{E}. \quad (7)$$

Согласно выполненным в работе [46] расчетам, для карбида вольфрама значение $\delta_H = 0,820$.

При расчетах экспериментальные значения – твердость по Виккерсу = 17800 МПа; модуль продольной упругости = 700 ГПа; коэффициент Пуассона карбида

вольфрама $V_2=0,310$. Из приведенных для 16 материалов: алмаз, карбид кремния, двуокись алюминия, карбид и нитрид титана, борид титана и др. значений, δ_n у карбида вольфрама оказалось максимальным.

По мнению автора работы [46], это является следствием как очень высокого модуля продольной упругости, так и низкой твердости по сравнению с твердостью сопоставляемых материалов.

Взаимосвязь твердости со структурой (размер зерна карбида вольфрама) исследовали в работе [47].

На примере твердых сплавов карбид вольфрама – кобальт. В процессе исследований точно измерялось значение твердости и размер зерен карбида вольфрама во всем диапазоне размеров зерен, особенно – для более мелких. Цель – составление обзора прогнозов соотношения Холла-Петча для большинства марок твердых сплавов карбид вольфрама – кобальт.

На основании полученных результатов составлялись карты твердость-структура твердых сплавов карбид вольфрама – кобальт. Приведенные примеры исследований взаимосвязи свойств, относящиеся непосредственно к карбиду вольфрама, подчеркивают практическую значимость исследований в данном направлении. В первую очередь, это позволит сократить объемы экспериментальных работ и соответственно – материальные расходы.

Вышеприведенное позволят сделать вывод: как и другие материалы, карбид вольфрама в той или иной мере подвержен изменению структуры и свойств под воздействием внешних факторов. В большей степени это проявляется под воздействием динамических или сложных нагрузок.

Анализ современных и перспективных методов получения, а также свойств карбида вольфрама показывает: наряду с высокими значениями прочности и ударной вязкости, карбид вольфрама обладает уникальным сочетанием упругих свойств и пластичностью. Абсолютная смачиваемость кобальтом и способность приобретать ограненную форму в составе спеченных твердых сплавов определили доминирующую роль карбида вольфрама в металлообработке. Разрабатываемые экономичные методы производства карбида вольфрама, в т.ч. регенерация твердосплавных отходов, использование нанотехнологий позволяют надеяться на долгосрочную перспективу применения карбидов вольфрама в промышленности.

Список литературы к статье Ф.И. Чаплыгина

«Карбиды вольфрама (получение и свойства). Обзор, ч. II.»

1. В.И. Третьяков. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. Metallurgy. M., 1976.
2. С.А. Краснова, Е. И. Геллер, Т. А. Рокач, Т.Б. Горбачева. Взаимосвязь свойств порошков вольфрама, карбида вольфрама и технологии их получения. Современные проблемы порошковой металлостроения и композиционных материалов. ИПМ АН УССР, 1990 с. 9-13.
3. Р. Киффер, Ф. Бенезовский. Твердые материалы. Metallurgizdat, M., 1968.
4. Б. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов. Наука. M., 1972.
5. С. А. Медведев. Введение в технологию полупроводниковых материалов. Высшая школа, M., 1970.
6. A. P. Gerk, I. I. Gilman. J. Appl. Phys. 1968, 39, 4497.
7. В. П. Попов, А. М. Шатохин, А. И. Райченко. Структура и свойства карбида вольфрама полученного электроразрядным спеканием дисперсного порошка. Порошковая металлургия. № 9-10, 1995, с.17-20.
8. В. П. Бондаренко, Э. Г. Павлоцкая. Высокотемпературный синтез карбида вольфрама в метановодородной газовой среде. Порошковая металлургия. №9-10, 1995, с. 21.
9. О. Н. Григорьев, Х. Б. Кушхов. и др. Свойства высокодисперсных порошков карбида вольфрама, полученных методом высокотемпературного электрохимического синтеза. Порошковая металлургия. 1991. №8, с. 1-4.
10. Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева. Наноалмазы статического и детонационного синтеза и перспективы их применения. Сверхтвердые материалы. №2, 2008, с. 3-12.
11. А. С. Курлов, А. И. Гусев. Размер частиц нанокристаллических порошков как функция параметров механического размола. Письма в ЖТФ, 2007, том 33, вып. 19, с. 46-54.
12. Y. S.Kwon, V. M. Andreev, O. J. Lomovsky, B. B. Vokvanov. J. Alloys and Compounds, 2005, 386, № 1-2.
13. Ли Jigang, Wu Хижн, Tan Hongbo, Lu J fang. Х уой J nshu ca l do yu gongcheng. Rare Metal mater. And Eng. 2004, 33. №7, s. 736-739.
14. K. Sakanaka, A. Motoc, T. Tsunoda. Gth Jnn. Symp. Plasma Cnem. Pugnoch uso. Sept. 4-8, 1989.
15. B. Huang, L. Chen, S. Вай. Scr. Mater. 2006. 54, №3, s. 441-445.
16. G. Zhao, V. Revan, K. Hlavocec, J. Less-Common Metals. 1990. №2, s.269-280.
17. Asada Nabuak, Yamomota Yosh haru, Sy matan Kouz. Adv. Hard. Mater. Prod Metal Powder Rept Conf. London. 11=13. 04.1988.
18. Н. П. Лякишев, М. И. Алымов. Наноматериалы конструкционного назначения. Рос. Нанотехнологии. 2006. №1-2. С. 71-81.
19. Ж. И. Алферов и др. Наноматериалы и нанотехнологии. Микросистемная техника. 2003. №8. С. 3-13.

20. И. П. Баровинская, Т. И. Игнатъева, В. И. Вершинников, О. М. Милосердова, В. Н. Семенова. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультра- и нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана. Порошковая металлургия. 2008, №9-10, с. 3-12.
21. Производство карбида вольфрама из рудных концентратов методом пропускания газа через расплав соли. РЖ 15 Металлургия. 1990. №7, с. 19.
22. Л. С. Никитина. Цветные металлы. 1988, №6. С. 80-83.
23. F. Sm th. Карбид вольфрама: тонны кристаллов. Refract. Metals and Hard Mantr. 1984, №4, s. 204-206.
24. Gout D d er. Us ne Nouv. Карбид вольфрама: получение гранул вместо заготовок. 1990. №32.
25. Л. Кривенчева, Б. Челкова. Инст. Цвет. Металлов. Пловдив. 1087, с. 69-80.
26. Рекламный проспект НТК «АЛКОН» НАН Украины. 2011 г.
27. В. З. Кублий, Т. Я. Великанова. Упорядочение в полукарбиде вольфрама и фазовые равновесия в системе вольфрам-углерод в области его существования. Порошковая металлургия. 2004, №11-12, с. 101-116.
28. Т. Я. Великанова, В. Н. Еременко, А. А. Бондар, Л. В. Артюх, В. З. Кублий. Влияние легирования на структуру и свойства литых сплавов карбида вольфрама с кубической кристаллической решеткой. Порошковая металлургия. 1981, №2.
29. Researcn Jnsn. For Canalys s, Hokka dj Un v. Sapporo. Preparat on of W – C th n f lms by react ver. f. Surfacecharactez zat on Th n Sol d F lms. 1988.
30. Г, А. Исхакова, В. И. Марусина. Структурное и фазовое состояния частиц карбида вольфрама синтезированных в искровом разряде. Порошковая металлургия. 1989, №10, с. 13-18.
31. В. Ф. Коростелев. Технология и управление формированием нанокристаллического строения изделий из прецизионных сплавов. Нано и микросистемная техника. 2007. №10. С. 14-17.
32. Г. В. Самсонов. Проблема создания неорганических веществ и материалов с заданными свойствами. Порошковая металлургия. 2002, №9-10, с. 118-133.
33. Г. В. Самсонов, В. К. Витрянюк, Ф. И. Чаплыгин. Карбиды вольфрама. К., Наукова думка. 1974.
34. Р. А. Андриевский, И. И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск. Металлургия. 1989.
35. Н. Б. Кобицкая, Т. А. Емельянова. Структура и дисперсность порошков карбида вольфрама, полученных карбидизацией субмикронных частиц вольфрама. Металлы. 1992. №3 с. 197-199.
36. T. Jwa, j. Takahash, M. Handa/ Свободная энергия образования Гиббса карбидов молибдена и вольфрама при 1173-1513 К. Met. trans, 1986, A 17, №7-12, 2031-2034.
37. Р. А. Андриевский, В. Б. Коган, В. К. Дьяков. Влияние температуры карбидизации на некоторые свойства карбидов вольфрама. Порошковая металлургия. 1979. №10. с.90.
38. В. И. Ковтун, Я. В. Зауличный, А. Ю. Гармаш, О. Н. Григорьев, В. М. Волкогон. Рентгеновские эмиссионные СК-спектры карбидов вольфрама до

- и после ударно-волновой обработки. Сверхтвердые материалы. 2008, №6, с. 57-63.
39. Г. А. Исхакова, В. И. Синдеев. Исследование высокоскоростной деформации карбида вольфрама. Сверхтвердые материалы. 1983. №5, с. 49-54.
 40. Д. Ф. Верещагин, Н. С. Фатеева, М. В. Магницкая. Зависимость температуры плавления карбида вольфрама от давления до 80 кбар. Письма в ЖЭТФ, 1977. Том 26, выпуск 4, с. 320-322.
 41. А. С. Курлов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Екатеринбург, Институт химии твердого тела РАН. 2007.
 42. Г. Л. Платонов. Изучение изменения субмикропористости в порошках карбида вольфрама в процессе размолла методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Порошковая металлургия. 1981, №4, с. 85-88.
 43. S. Lay, G. Nouet, J, V sens. Анализ межзеренных дислокаций в карбиде вольфрама деформированном при высокой температуре. «j. Elektron M crosc» 1986, 35. Suppl. №2. 1317-1318.
 44. Р. Ф. Войтович, Э. А. Пугач. Особенности высокотемпературного окисления карбидов переходных металлов V1 группы. Порошковая металлургия. 1993, №4, с. 59-63.
 45. В, А, Муханов, А. А. Куракевич, В. Л. Соложенко. Взаимосвязь твердости и сжимаемости веществ с их строением и термодинамическими свойствами. Сверхтвердые материалы. 2008, №6, с. 10-22.
 46. Ю. В. Мильман. Индентирование материалов как новый метод микромеханических испытаний. Порошковая металлургия. 1999, № 7-8, с. 85-93.
 47. B. Roebuck. Extrapolat ng hardness- structure Metals and Hard Mater. 2006. 24. №1-2, s. 101-108.
 48. Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. Тугоплавкие соединения. Металлургия. М., 1976.