

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА С МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩЕЙ СВЯЗКОЙ**М.И. Жарченкова, С.А. Перфилов, В.Д. Бланк**

Марина Игоревна Жарченкова*, Сергей Алексеевич Перфилов, Владимир Давыдович Бланк
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Москва, Троицк, Российская Федерация, 108840
E-mail: zharchenkova@phystech.edu*, nhoots@mail.ru, vblank@tisnum.ru

В данной работе исследовано влияние содержания углерода на физико-механические свойства композиционного материала на основе вольфрама, полученного методом электроискрового спекания. В качестве связующего в композите использован состав, характерный для мартенситно-стареющих сталей, который содержит следующие металлы: Fe, Ni, Co, Mo, Ti. Содержание углерода (введенного в исходный состав смеси в форме синтетических алмазов фракции 3/2) варьировали в диапазоне 0,1–0,3 вес.%. Показано, что увеличение содержания углерода до 0,1 вес.% приводит к росту прочности и пластичности композиционного материала, дальнейшее увеличение до 0,3 вес.% привело к росту прочности, но и снижению пластичности. Исследовано влияние времени спекания с шагом в 3, 5 и 7 мин соответственно. Показано, что этот параметр процесса спекания имеет неоднозначное влияние на физико-механические свойства композитного материала вследствие совокупного воздействия других параметров процесса. Исследовано влияние температуры спекания в диапазоне от 1300 до 1350 °С. Показано, что оптимальной температурой спекания является 1320 °С. При температуре 1350 °С происходит плавление связующего и миграция его компонентов из пресс-формы. Исследовано влияние процедуры старения полученного композиционного материала с мартенситно-стареющим составом связующего. Показано, что в общем случае, данная процедура приводит к росту прочности, пластичности, твердости композитного материала. Показано, что в результате применения метода электроискрового спекания удаётся минимизировать рост зерен вольфрама, размер которых после спекания остаётся на уровне 1–3 мкм.

Ключевые слова: вольфрам, углерод, электроискровое спекание

CARBON CONTENT INFLUENCE ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF TUNGSTEN-BASED COMPOSITES WITH MARAGING-BASED BINDER**M.I. Zharchenkova, S.A. Perfilov, V.D. Blank**

Marina I. Zharchenkova*, Sergey A. Perfilov, Vladimir D. Blank
Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentral'naya st., 7a, Moscow, Troitsk, 108840, Russia
E-mail: zharchenkova@phystech.edu*, nhoots@mail.ru, vblank@tisnum.ru

The effect of carbon content on physico-mechanical properties in tungsten-based composite material obtained by spark plasma sintering method was investigated in this work. Maraging steel-based composition was used as binder and contained such metals as Fe, Ni, Co, Mo, Ti. Carbon content (synthetic diamonds of 3/2 fraction) was varied from 0.1 to 0.3 wt.%. It was shown that 0.1 % wt of carbon resulted in composite durability and plasticity growth though fur-

ther increase in carbon content up to 0.3% wt. resulted in composite durability growth accompanied with composite plasticity decrease. Sintering time influence (3, 5, 7 min) was investigated. It was shown that this sintering process parameter has ambiguous influence on physico-mechanical properties of obtained composite material due to cumulative effect of other parameters. Sintering time temperature in 1300–1350 °C is investigated. It was shown that 1320 °C is optimal sintering temperature. 1350 °C resulted in binder liquefaction and its components migration from die mould. Aging process of sintered material with maraging-based binder was investigated. In common case, this process resulted in durability, plasticity and hardness growth of composite material. Spark plasma sintering method application allows to minimization of tungsten grain growth. After sintering tungsten grains size remained in 1–3 μm.

Key words: tungsten, carbon, spark plasma sintering

Для цитирования:

Жарченкова М.И., Перфилов С.А., Бланк В.Д. Влияние углерода на физико-механические свойства композиционного материала на основе вольфрама с мартенситно-стареющей связкой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 62–66

For citation:

Zharchenkova M.I., Perfilov S.A., Blank V.D. Carbon content influence on physico-mechanical properties of tungsten-based composites with maraging-based binder. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 62–66

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение в современном машиностроении получили композиционные материалы на основе вольфрама. Они обладают высокими значениями прочности, твердости, износостойкости, низким коэффициентом линейного расширения и др. Однако, главным недостатком таких материалов является их хрупкость [1]. Основные способы решения данной проблемы – это уменьшение размера зерна и изменение состава материала, связывающего частицы вольфрама между собой. В качестве связки применяются металлы восьмой группы (Fe, Co, Ni) [2-9]. Для повышения прочности и пластичности композиционного материала перспективно использовать в качестве связующего состав на основе мартенситно-стареющей стали [10].

В данной работе был исследован сплав на основе вольфрама, полученный электроискровым спеканием (Spark Plasma Sintering) [11-18]. Это модифицированный метод горячего прессования, в котором за счет импульсного электротока и механического давления реализуется быстрый нагрев заготовок, что позволяет сократить время спекания. Таким образом, можно избежать рекристаллизации зерен в сплаве [19-23].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основным материалом является порошок W с размером зерен ≈ 3 мкм. В качестве связки была выбрана высокопрочная мартенситно-стареющая сталь H18K12M3T2, пластичность которой повышается после термической обработки.

Мартенситно-стареющая связка состоит из порошков Fe, Ni, Co, Mo, Ti, размер которых ≤ 3 мкм. В качестве углеродной добавки был выбран алмаз с фракцией 3/2. Для предотвращения окисления и загрязнения порошков все манипуляции с ними происходили в защитной среде аргона. В табл. 1 представлен состав образцов в весовом соотношении. Было исследовано 2 случая, в одном добавка углерода составляла 0,1 % вес., в другом – 0,3 % вес. [24].

Таблица 1

Состав образцов
Table 1. Samples composition

Состав	Содержание, вес. %						
	W	Fe	Ni	Co	Mo	Ti	C
1	85,0	9,0	3,0	2,0	0,7	0,2	0,1
2	85,0	8,7	3,0	2,0	0,7	0,3	0,3

Содержание молибдена, никеля и кобальта в мартенситно-стареющих сталях существенно повышает теплостойкость матрицы и интенсивность упрочнения при старении. При увеличении содержания углерода в процессе изготовления в качестве упрочняющей фазы выступают карбиды легирующих элементов.

Затем исходные порошки были подвергнуты механоактивации, в процессе которой порошки перемешивались между собой, а частицы более мягких металлов наклепывались на твердые зерна вольфрама. Полученную смесь спрессовывали в заготовку цилиндрической формы, которую помещали в графитовую пресс-форму для спекания в установке SPS «FUJI 632Lx». Время выдержки – 3 мин, температура спекания – 1300, 1320 и 1350 °C

при давлении в 27 МПа. Старение проводилось в трубчатой печи в атмосфере аргона при 500 °С в течение 2 ч.

Таблица 2

Экспериментальные данные для образцов с добавкой С 0,1 % вес.

Table 2. Experimental data for samples with 0.1 % wt. of carbon

Т спекания, °С	Твердость, HRA		Прочность на изгиб, МПа		σ, %	
	-	т/о	-	т/о	-	т/о
1300	82	84	349	378	9	11
1320	78	81	367	379	10	6
1350	76	78	-	-	-	-

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате были исследованы микроструктура и физико-механические свойства сплавов до и после старения. Методом рентгенофазового анализа установлены выделившиеся после старения карбидные структуры. Методом Роквелла получены данные по твердости. Для определения прочности и пластичности образцы исследовались на изгиб на разрывной машине Instron 5982.

Для образцов до и после старения, т.е. термической обработки (т/о) получены следующие экспериментальные данные.

Таблица 3

Экспериментальные данные для образцов с добавкой С 0,3 % вес.

Table 3. Experimental data for samples with 0.3 % wt. of carbon

Т спекания, °С	Твердость, HRA		Прочность на изгиб, МПа		σ, %	
	-	т/о	-	т/о	-	т/о
1300	81	83	339	430	10	9
1320	79	81	398	412	13	9
1350	77	77	-	-	-	-

Таблица 4

Свойства образцов с добавкой 0,1 вес. % С, спечённых при 1300 °С

Table 4. Properties of samples with the addition of 0.1 wt. % of C, sintered at 1300 °С

Время спекания, мин	Твердость, HRA		Прочность на изгиб, МПа		σ, %	
	-	т/о	-	т/о	-	т/о
3	82		415	440	13	11
5	80		402	387	13	17
7	84		397	409	11	9

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. *Металлургия редких металлов*. М.: Metallurgiya. 1991. 432 с.
2. Muresan R., Riti-Minoc E., Prica C., M. Improving mechanical properties of sintered wolfram based alloy with liquid phase through controlled cooling parameters. *Arch. Metallurgy Mater.* 2012. V. 57. P. 87-92. DOI: 10.2478/v10172-011-0157-y.

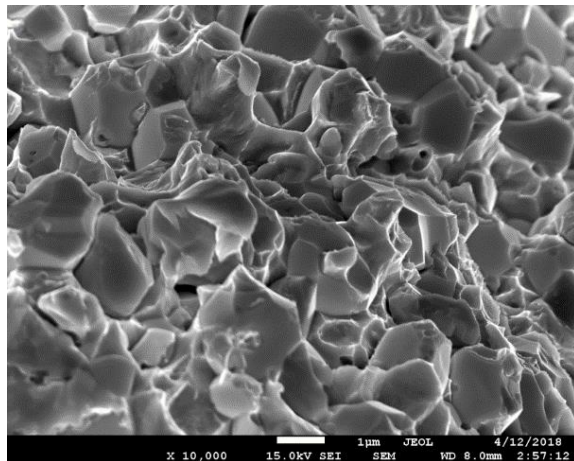


Рисунок. Микрофотография торцевого скола образца (SEM) Figure. A photomicrograph of the end face of the sample (SEM)

Наилучшие результаты показал образец с добавкой 0,1 % вес. углерода, который спекали при температуре 1300 °С. Были проведены дополнительные исследования при этих же параметрах.

Повышение температуры спекания от 1300 °С до 1320 °С привело к возрастанию прочности и пластичности образцов, но при температуре 1350 °С происходит существенное снижение этих величин. Повышение концентрации углерода до 0,1 % вес. привело к улучшению прочностных характеристик, дальнейшее увеличение концентрации до 0,3 % вес. – к росту прочности, но понижению пластичности материала.

ВЫВОДЫ

Методом SPS был получен композитный материал с оптимальным содержанием углерода 0,1 вес. %.

Показано, что при спекании методом SPS средний размер зерен не превышает нескольких микрон.

Применение мартенситно-старяющей связки при данных условиях спекания приводит к повышению прочности материала.

Автор выражает благодарность сотрудникам ФГБНУ ТИШУМ Иванову Л.А., Илич-Свитычу И.П., Пахомову И.В. за помощь в проведении экспериментов.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

REFERENCES

1. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Rare metals metallurgy*. M.: Metallurgiya. 1991. 432 p. (in Russian).
2. Muresan R., Riti-Minoc E., Prica C., M. Improving mechanical properties of sintered wolfram based alloy with liquid phase through controlled cooling parameters. *Arch. Metallurgy Mater.* 2012. V. 57. P. 87-92. DOI: 10.2478/v10172-011-0157-y.

3. **Cong X., Fan J.L., Ding F.** Microstructure and highly enhanced mechanical properties of fine-grained tungsten heavy alloy after one-pass rapid hot extrusion. *Mater. Sci. Eng.* 2011. 538. P. 3646-3652. DOI: 10.1016/j.msea.2011.01.070.
4. **Caliskan N., Durli N., Bor S.** Swaging of a liquid phase sintered 90W-7Ni-3Fe tungsten heavy alloy. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2013. 36. P. 260-264. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.10.001.
5. **Tokita M.** Development of square-shaped large-size WC/Co/Ni system FGM fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) method and its industrial applications. *Mater. Sci. Forum.* 2005. V. 492-493. P. 711-718. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.492-493.711.
6. **Xiang D.P., Ding L., Li Y.Y., Chen X.Y., Zhang T.M.** Fabricating fine-grained tungsten heavy alloy by spark plasma sintering of low-energy ball-milled W-2Mo-7Ni-3Fe powders. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 578. P. 18-23. DOI: 10.1016/j.msea.2013.04.065.
7. **Machado I., Girardini L., Lonardelli I., Molinari A.** The study of ternary carbides formation during SPS consolidation process in the WC-Co-steel system. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2009. V. 27. P. 883-891. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2009.05.001.
8. **Ding L., Xiang D.P., Pan Y.L., Li Y.Y.** Mechanical properties and microstructural evolution of Mo-Co-co-strengthened W-Ni-Fe alloys by spark plasma sintering. *J. Alloys Compounds.* 2017. V. 712. P. 593-598. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.04.141.
9. **Savinykha A.S., Mandelc K., Razorenova S.V., Krüger L.** The influence of the cobalt content on the strength properties of tungsten carbide ceramics under dynamic loads. *Technic. Phys.* 2018. V. 63. P. 357-362. DOI: 10.1134/S1063784218030210.
10. **Гольдштейн М.И., Грачев И.С., Векслер Ю.Г.** Специальные стали, учебник для вузов. М.: Металлургия. 1985. 408 с.
11. **Rajaei H., Farvizi M., Mobasherpour I., Zakeri M.** Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of mullite - WC composites. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2018. V. 70. P. 197-201. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2017.10.012.
12. **Zhao J., Holland T., Unuvar C., Munir Z.A.** Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2009. V. 27. P. 130-139. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.06.004.
13. **Dudina D.V., Mukherjee A.K.** Reactive spark plasma sintering: successes and challenges of nanomaterial synthesis. *J. Nanomaterials.* 2013. Article ID 625218. 12 p. DOI: 10.1155/2013/625218.
14. **Ghahremani D., Ebadzadeh T., Maghsodipour A.** Spark plasma sintering of mullite: Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters. *Ceram. Internat.* 2015. V. 41. P. 6409-6416. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.01.078.
15. **Lee G., McKittrick J., Ivanov E., Olevsky E.A.** Densification mechanism and mechanical properties of tungsten powder consolidated by spark plasma sintering. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2016. V. 61. P. 22-29. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.07.023.
16. **Girardini L., Zadra M., Casari F., Molinari A.** SPS, binderless WC powders, and the problem of sub carbide. *Met. Powder Rep.* 2008. V. 63. P. 18-22. DOI: 10.1016/S0026-0657(09)70039-6.
17. **Chuvildeev V.N., Panov D.V., Boldin M.S., Nokhrin A.V., Blagoveshchensky Yu.V., Sakharov N.V., Shotin S.V., Kotkov D.N.** Structure and properties of advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering. *Acta Astronautica.* 2014. V. 109. P. 172-176. DOI: 10.1016/j.actaastro.2014.11.008.

- V. 109. P. 172-176. DOI: 10.1016/j.actaastro.2014.11.008.
18. **Tokita M.** The potential of Spark Plasma Sintering (SPS) method for the fabrication on an industrial scale of functionally graded materials. *Advan. Sci. Technol.* 2010. V. 63. P. 322-331. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.63.322.
 19. **Panov V.S.** Nanostructured sintered WC-Co hard metals. *Powder Metallurgy Metal Ceram.* 2015. V. 53. P. 643-654. DOI: 10.1007/s11106-015-9670-2.
 20. **Zhanzhan Zhang, Yunbo Chen, Lingli Zuo, Yang Zhang, Yesi Qi, Kewei Gao.** The effect of volume fraction of WC particles on wear behavior of in-situ WC/Fe composites by spark plasma sintering. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2017. V. 69. P. 196-208. DOI: 10.1016/j.jirmhm.2017.08.009.
 21. **Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskiy Yu.V., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V., Isaeva N.V., Shotin S.V., Belkin O.A., Popov A.A., Smirnova E.S., Lantsev E.A.** Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis. *J. Alloys Compounds.* 2017. V. 708. P.547-561. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.035.
 22. **Hwan-Cheol Kim, In-Jin Shon, J.E. Garay, Munir Z.A.** Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2004. V. 22. P. 257-264. DOI: 10.1016/j.jirmhm.2004.08.003.
 23. **Shi-Kuan Sun, Yan-Mei Kan, Guo-Jun Zhang.** Fabrication of nanosized tungsten carbide ceramics by reactive Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 3230-3233. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04813.x.
 24. **Akihiro Nino, Kensuke Takahashi, Shigeaki Sugiyama, Hitoshi Taimatsu.** Effects of carbon addition on microstructures and mechanical properties of binderless tungsten carbide. *Mater. Transact.* 2012. V. 53. P. 1475-1480. DOI: 10.2320/matertrans.M2012148.
 18. **Tokita M.** The potential of Spark Plasma Sintering (SPS) method for the fabrication on an industrial scale of functionally graded materials. *Advan. Sci. Technol.* 2010. V. 63. P. 322-331. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.63.322.
 19. **Panov V.S.** Nanostructured sintered WC-Co hard metals. *Powder Metallurgy Metal Ceram.* 2015. V. 53. P. 643-654. DOI: 10.1007/s11106-015-9670-2.
 20. **Zhanzhan Zhang, Yunbo Chen, Lingli Zuo, Yang Zhang, Yesi Qi, Kewei Gao.** The effect of volume fraction of WC particles on wear behavior of in-situ WC/Fe composites by spark plasma sintering. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2017. V. 69. P. 196-208. DOI: 10.1016/j.jirmhm.2017.08.009.
 21. **Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskiy Yu.V., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V., Isaeva N.V., Shotin S.V., Belkin O.A., Popov A.A., Smirnova E.S., Lantsev E.A.** Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis. *J. Alloys Compounds.* 2017. V. 708. P. 547-561. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.035.
 22. **Hwan-Cheol Kim, In-Jin Shon, J.E. Garay, Munir Z.A.** Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2004. V. 22. P. 257-264. DOI: 10.1016/j.jirmhm.2004.08.003.
 23. **Shi-Kuan Sun, Yan-Mei Kan, Guo-Jun Zhang.** Fabrication of nanosized tungsten carbide ceramics by reactive Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 3230-3233. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04813.x.
 24. **Akihiro Nino, Kensuke Takahashi, Shigeaki Sugiyama, Hitoshi Taimatsu.** Effects of carbon addition on microstructures and mechanical properties of binderless tungsten carbide. *Mater. Transact.* 2012. V. 53. P. 1475-1480. DOI: 10.2320/matertrans.M2012148.

Поступила в редакцию 15.06.2018
Принята к опубликованию 11.10.2018

Received 15.06.2018
Accepted 11.10.2018