

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

А.Г. Ермилов
В.Ю. Лопатин

Нанокристаллические материалы из металлоорганики

Монография



ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ

Москва 2013

УДК 621.726
Е73

Рецензент
канд. техн. наук *Е.В. Богатырева*

Ермилов, А.Г.

Е73 Нанокристаллические материалы из металлоорганики : моногр. /
А.Г. Ермилов, В.Ю. Лопатин. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2013. –
164 с.
ISBN 978-5-87623-705-7

Приведен обзор методов получения, консолидации, свойств и областей применения наноматериалов. Показано, что получение наноструктур из металлоорганических материалов позволяет устранить основные препятствия для широкого применения наноматериалов в порошковой металлургии: окисление их в процессе подготовительных операций и сложность равномерного распределения по объему формовки.

На примере синтеза монокарбида вольфрама показано действие промежуточных метастабильных фаз на механизм карбидизации. Использование таких фаз как активаторов карбидизации позволяет получать монокарбид вольфрама и смесь монокарбида вольфрама с кобальтом с размером областей когерентного рассеяния 15...25 нм. Показана возможность формирования из металлоорганических смесей высокопористых материалов с пористостью 60...80 % из молибдена и диоксида циркония с прочностью 5...20 МПа. Применение металлоорганики в качестве пластификатора позволяет активировать спекание порошковых материалов и повысить прочность прессовок на 5...7 % по сравнению с традиционными пластификаторами.

Предназначена для научных сотрудников и аспирантов, работающих в области порошкового материаловедения. Может быть полезна студентам, обучающимся по профилям «Металлургия цветных металлов» и «Функциональные материалы и покрытия».

УДК 621.726

ISBN 978-5-87623-705-7

© А.Г. Ермилов,
В.Ю. Лопатин, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Список используемых сокращений	8
1. Нанопорошки, нанокomпозиции, ультрадисперсные твердые сплавы	9
1.1. Получение монокарбида вольфрама	9
1.1.1. Диаграмма состояния вольфрам–углерод	9
1.1.2. Основные способы получения карбидов	11
1.1.3. Последовательность превращений при карбидизации вольфрама	11
1.2. Пути повышения качества сплавов WC–Co	20
1.2.1. Стабилизация структуры	20
1.2.2. Снижение размеров карбидной составляющей	21
1.2.3. Особенности получения субмикронных твердых сплавов	22
1.3. Методы получения ультрадисперсных и нанокристаллических порошкообразных материалов	24
1.3.1. Плазмохимический метод	29
1.3.2. Механохимический метод	32
1.3.3. Распылительная сушка растворов с последующей химико-термической обработкой	33
1.3.4. Особенности наноразмерных частиц	37
1.3.5. Методы контроля наноразмерных частиц	37
1.4. Применение наноматериалов	38
1.5. Методы консолидации наноразмерных порошкообразных материалов	41
1.6. Наноструктурные твердые сплавы на основе WC–Co	45
2. Металлоорганические соединения как сырье для получения наноструктур	51
2.1. Типы металлоорганических соединения	51
2.2. Методы получения металлоорганических соединений	52
2.3. Применение металлоорганических соединений	53
2.4. Действие неравновесных фаз на механизм и кинетику химических превращений	54
2.5. Исследование на модельных образцах фазовых превращений в системе W–C и их влияние на процесс карбидизации вольфрама	54

3. Закономерности процессов, протекающих при синтезе соединений на основе триэаноламина и вольфрамовой или молибденовой кислоты	59
3.1. Механизм образования металлоорганического соединения	59
3.2. Влияние различных факторов на процесс образования металлоорганики	60
4. Влияние состава и типа связей металл–углерод в металлоорганике на процесс образования метастабильных фаз.....	65
4.1. Структурные превращения при термодеструкции металлоорганики	65
4.2. Фазовый состав спеков, полученных при термодеструкции металлоорганики.....	67
5. Последовательность превращений при термической обработке вольфрамсодержащей металлоорганики.....	71
5.1. Последовательность превращений при нагреве вольфрамсодержащей органики в атмосфере аргона.....	71
5.2. Состав и параметры вольфрамсодержащих структур, полученных из металлоорганики	75
5.3. Структура метастабильных фаз WC_x и MoC_x	76
6. Влияние добавок нанокристаллических субкарбидов на зародышеобразование в процессе синтеза порошков из металлоорганики	83
6.1. Влияние твердых добавок на состав и структуру карбидных фаз из металлоорганики	83
6.2. Влияние разбавления на состав и структуру карбидных фаз из металлоорганики	85
7. Получение монокарбида вольфрама из вольфрамсодержащей металлоорганики.....	91
7.1. Получение наноразмерного монокарбида вольфрама	91
7.2. Получение материалов $WC-Co$ из металлоорганики	92
8. Получение пористых материалов из металлоорганических смесей	96
8.1. Получение высокопористых материалов на основе молибдена.....	96
8.1.1. Морфология поверхности продуктов разложения металлоорганики и металлоорганических смесей	96
8.1.2. Формирование высокопористого каркаса изделий на основе молибдена	100

8.1.3. Характеристики высокопористых материалов на основе молибдена из металлоорганики.....	109
8.1.4. Образование полых микросфер из молибдена	128
8.2. Получение высокопористых материалов на основе диоксида циркония	130
8.2.1. Исследование возможности образования нанокристаллических цирконийсодержащих материалов из металлоорганики.....	130
8.2.2. Формирование высокопористых материалов на основе ZrO_2	140
8.2.3. Влияние скорости нагрева прессовок на процесс формирования высокопористой структуры из ZrO_2	141
9. Металлоорганика в качестве пластификатора для порошковой металлургии	149
9.1. Формование и спекание прессовок с пластификатором из MoMo	150
9.2. Свойства спеченных материалов с MoMo.....	153
9.3. Особенности структуры спеченных прессовок с пластификатором из MoMo	154
Заключение.....	160
Библиографический список.....	161

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение и становление производства твердых сплавов относится к двадцатым годам прошлого столетия. За истекшие годы были практически полностью отработаны традиционные методы повышения работоспособности данного класса материалов: легирование карбидной составляющей, изменение состава металлической связки, выбор пластификаторов для компактирования твердосплавных композиций, формирование на поверхности твердосплавного инструмента специальных покрытий [1, 2].

Основу выпуска твердых сплавов составляют вольфрамовые (вольфрамокобальтовые с 3...25 % Co), титановольфрамовые и титанотанталовольфрамовые твердые сплавы, причем сплавы на основе карбида вольфрама и кобальта развиваются и совершенствуются наиболее динамично. Это объясняется тем, что из всех существующих твердых сплавов композиции на основе WC-Co (при одинаковом содержании кобальта) обладают более высокой ударной вязкостью и пределом прочности при изгибе, а также лучшими тепло- и электропроводностью.

Для повышения эксплуатационных свойств твердых сплавов принимались даже такие экзотические подходы, как строгое ориентирование карбидных зерен в металлической связке и формирование карбидных зерен преимущественно в виде треугольных плоских призм посредством технологических приемов [3]. Поставленная задача решалась использованием графита в качестве науглероживающего агента. Структура графитовой составляющей определяет требуемую ориентацию формирующейся на ней карбидной фазы. Полученный сплав имел повышенное на 10...15 % сопротивление излому. Аналогичных результатов достигали и при использовании комплексных карбидов Co_2W_4C и $Co_3W_9C_4$ в качестве сырья для изготовления твердых сплавов с плоскими треугольными призмами зерен карбида вольфрама. Температура спекания составляла 950...1250 °C. Процесс проводили при пониженном содержании углерода в исходной шихте, поскольку часть углерода уже присутствует в комплексных карбидах, и совмещением стадий распада комплексных карбидов с науглероживанием в печи Таммана.

При одинаковом содержании кобальта в спеченном твердом сплаве на основе карбидов вольфрама наблюдается повышение рабочих характеристик при выравнивании и снижении размеров частиц карбидной составляющей. Революционной технологией производства

твердых сплавов стало получение нового класса ультрадисперсных и нанокристаллических WC–Co-композиций.

В данной работе представлены данные о свойствах, способах получения карбидов вольфрама как традиционными, так и перспективными процессами, позволяющими получать ультрадисперсные материалы с уникальными свойствами. Рассмотрена возможность получения высокопористых материалов с использованием наноструктур, а также влияние наноструктур как активаторов спекания на процесс консолидации порошковых формовок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АФ – активная фаза (метастабильный карбид MeC_x с ГЦК решеткой, где $x = 0,01 \dots 0,1$)

ВМО – вольфрамсодержащее металлоорганическое соединение

ВМОС – вольфрамсодержащая металлоорганическая смесь

ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка

ГЦК – гранцентрированная кубическая решетка

ДТА – дифференциально-термический анализ

МО – металлоорганическое соединение (металлоорганика)

МОС – металлоорганическая смесь

ОКР – область когерентного рассеяния

ОЦК – объемноцентрированная кубическая решетка

РСА – рентгеноструктурный анализ

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

СК – синтетический каучук

ТС – твердый сплав

ТЭА – триэтаноламин

ЦЗО – центр зародышеобразования

МоМО – молибденсодержащее металлоорганическое соединение

МоМОС – молибденсодержащая металлоорганическая смесь

$Zr(A-A)_4$ – ацетилацетат циркония

ZrМОС – металлоорганическая смесь $Zr(A-A)_4$ и ТЭА

1. НАНОПОРОШКИ, НАНОКОМПОЗИЦИИ, УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ

1.1. Получение монокарбида вольфрама

1.1.1. Диаграмма состояния вольфрам–углерод

В соответствии с диаграммой состояния системы W–C (рис. 1.1) вольфрам образует два карбида – W_2C и WC, причем последний существует в двух модификациях: α -WC и β -WC. Карбид W_2C плавится конгруэнтно при температуре 2795 °C и имеет значительную область гомогенности. Высокотемпературная модификация кубического карбида β -WC образуется по перитектической реакции при 2785 °C и распадается при охлаждении на α -WC и W_2C . Фаза β -WC имеет переменный состав WC_{1-x} . Фаза α -WC стабильна в широком интервале температур и не имеет области гомогенности. Даже незначительные отклонения от стехиометрического состава в ней приводят к появлению вторичных фаз – W_2C или графита.

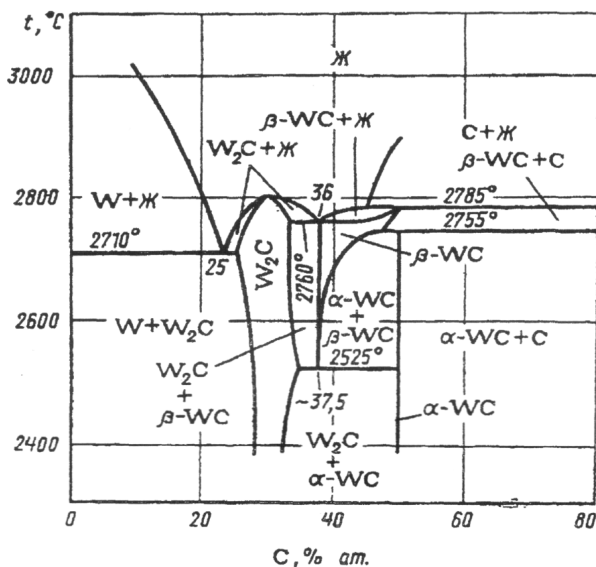


Рис. 1.1. Диаграмма состояния системы W–C [4]

При температурах ниже 2450 °С в системе вольфрам–углерод существуют только два устойчивых карбида: α -WC и W₂C. Некоторые физические свойства карбидов вольфрама приведены в табл. 1.1. Для обеспечения необходимых механических свойств в твердом сплаве должен присутствовать только монокарбид α -WC.

Таблица 1.1

Свойства карбидов вольфрама [4]

Свойство	α -W ₂ C	α -WC
Тип и параметры решетки	Плотная гексагональная, пространственная группа C ₆ $a = 0,2985$ нм; $c = 0,4177$ нм при 29,2 % ат. С $a = 0,3001$ нм; $c = 0,4728$ нм при 33,3 % ат. С	Простая гексагональная, типа WC $a = 0,2906$ нм; $c = 0,2837$ нм
Плотность, г/см ³	17,2	15,7
Микротвердость, кгс/мм ²	1990	От 2080 (при 25 °С) до 1000 (при 1000 °С)
Модуль упругости, кгс/мм ²	42800	72700
Предел прочности при растяжении, кгс/мм ²	Ниже, чем у WC	350
Предел прочности при изгибе, кгс/мм ²	Ниже, чем у WC	560
Температура плавления, °С	2700 ± 50	2755
Коэффициент расширения, 10 ⁻⁶	1,2 (для a); 11,4 (для c)	5,2 (для a); 7,3 (для c)
Теплопроводность, кал/(см·с·град)	–	0,29
Энтальпия образования, ккал/моль	– 6,3 ± 0,6	– 9,67 ± 0,4
Энтропия, ккал/(моль·К)	19,5 ± 1	10,1 ± 1
Удельное электросопротивление, Ом·см·10 ⁻⁶	80	22
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, К	2,74	1,28

Примечание. Коэффициенты перевода в СИ:
 кг/мм² = 9,8 Мпа;
 ккал/(моль · К) = 4,187 кДж/(моль · К);
 ккал/моль = 4,187 кДж/(моль·К);
 кал/(см·с·град) = 4,184 · 10² Вт/(м · К).

1.1.2. Основные способы получения карбидов

Карбиды, используемые в твердосплавной промышленности, обладают высокими температурами плавления, твердостью и химической стойкостью. Поэтому для их получения наиболее широко применяют восстановительные процессы и прямой синтез из элементов, в том числе метод СВС.

Основными считают два способа получения порошкообразных карбидов [5]: науглероживание порошков металлов или их оксидов твердым углеродом и науглероживание порошков металлов или их оксидов углеродсодержащими газами, в том числе в присутствии твердого углерода.

Большинство тугоплавких металлов интенсивно взаимодействуют с углеродом при температурах 1000...2000 °С. В данном интервале температур многие оксиды тугоплавких металлов также реагируют с углеродом или углеродсодержащими газами, причем углерод может реагировать как в элементарном виде, так и в виде образующегося продукта реакции – монооксида углерода СО. Карбидизацию обычно проводят в электропечах сопротивления с графитовой трубой в защитном газе (водороде, аргоне) или вакууме.

1.1.3 Последовательность превращений при карбидизации вольфрама

Последовательность превращений в системе вольфрам–углерод весьма подробно изучена авторами работы [6] методом высокотемпературной рентгенографии в инертной атмосфере. Изучено влияние на процесс карбидизации таких факторов, как интенсивность перемешивания компонентов шихты, размер частиц и структура технического углерода, продолжительность термообработки при 1100 °С. В зависимости от природы углерода продолжительность каждого превращения может меняться в ту или иную сторону. Характеристики использованных углеродных порошков представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Характеристики углеродных порошков [6]

Марка углерода	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Содержание примесей, мкг			
		Ca	Fe	Mg	S
А	25,88	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
В	20,60	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
С	10,19	< 10	< 5	< 5	< 5

Структурные превращения, протекающие во времени при температуре 1100 °С, выявленные методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа, представлены на рис. 1.2 и 1.3. Стрелками обозначены точки исчезновения фаз W и W₂C и завершения процесса карбидизации вольфрама.

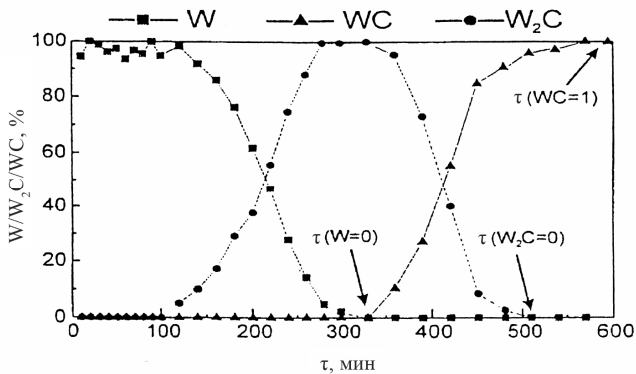


Рис. 1.2. Последовательность превращений в системе W-C, оцененная по интенсивности рефлексов PCA W, W₂C и WC [6]:
 —■— W; —▲— WC; —●— W₂C

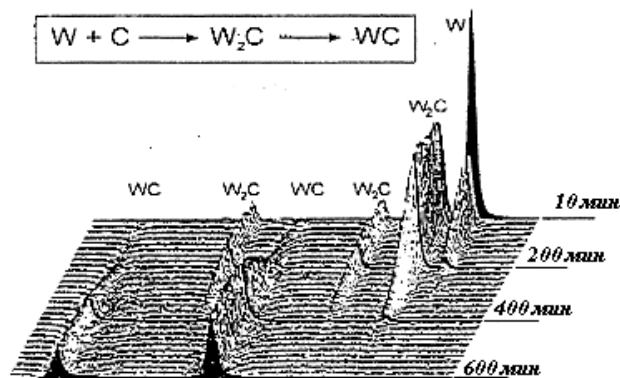


Рис. 1.3. Интенсивность рефлексов PCA, характеризующая структурные превращения, протекающие при температуре 1100 °С в смеси вольфрам–углерод (сажа) во времени [6]

Влияние продолжительности перемешивания шихты W + C на кинетику карбидизации иллюстрирует рис. 1.4, влияние природы углерода – рис. 1.5. Таким образом, авторами подтверждена последовательность карбидизации вольфрама по схеме $W \rightarrow W_2C \rightarrow WC$. Отмечается, что введение в шихту вольфрам–углерод карбида хрома Cr_3C_2 замедляет рост зерна и способствует преимущественному образованию W_2C . Никаких иных карбидных фаз авторами работы [6] не выявлено.

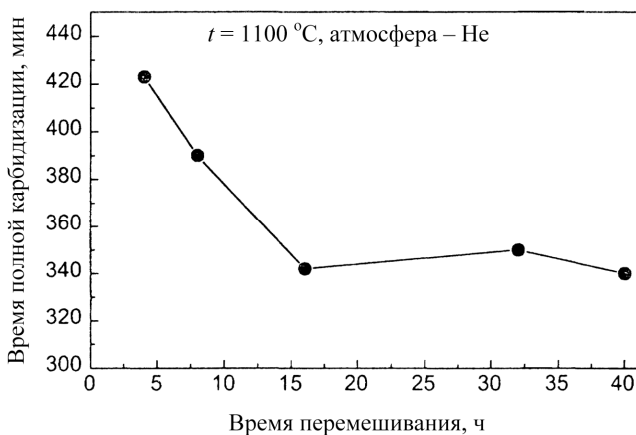


Рис. 1.4. Зависимость продолжительности полной карбидизации вольфрамового порошка от длительности его смешивания с сажей марки А [6]

Увеличение температуры процесса, как известно, повышает скорость химического превращения. Однако при карбидизации вольфрама это приводит к росту размеров формирующихся карбидных зерен. В работе [7] рассмотрено влияние температуры (1300...1770 °C) на структуру и дисперсность монокристалла вольфрама при карбидизации субмикронных (0,2...0,4 мкм) частиц вольфрама. Отмечается, что при температурах карбидизации до 1600 °C происходит незначительное увеличение размера зерен (с 0,2 до 0,8 мкм), а повышение ее до 1700 °C приводит к резкому их увеличению (с 0,9 до 1,8 мкм).

Карбидизацию при дальнейшем повышении температуры (вплоть до оплавления вольфрама) исследовали авторы работы [8]. Процесс проводили путем обработки частиц вольфрама крупностью 5 мкм метаном в высокочастотной индуктивной плазме. Отмечается, что,

несмотря на высокую скорость науглероживания расплавленного вольфрама в плазменной струе, полной его карбидизации достичь не удастся. Для завершения процесса слой промежуточных продуктов «докарбидизировали» термообработкой на высокотемпературной подложке при температуре 1900 °С в присутствии углерода.

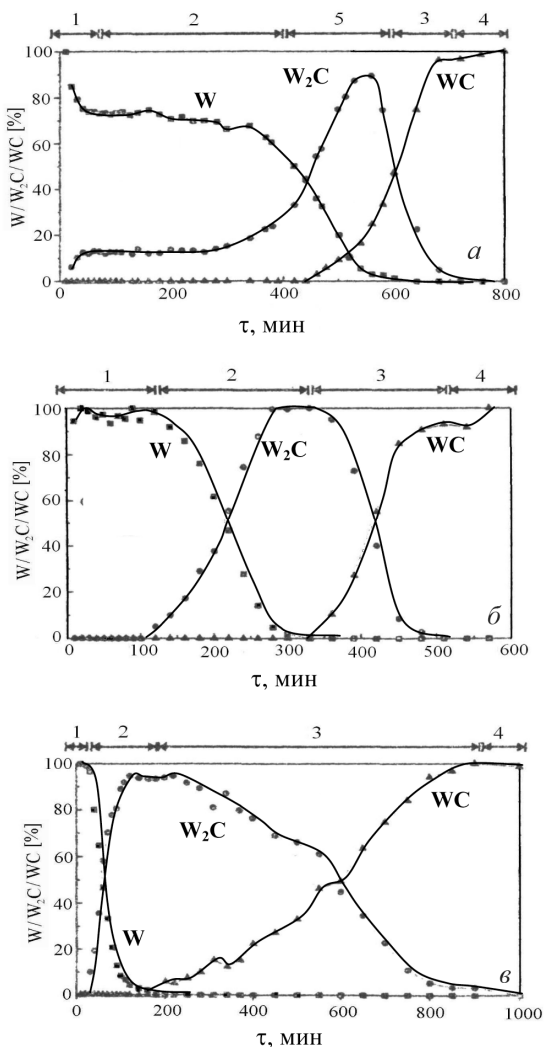


Рис. 1.5. Изменение фазового состава шихты W–C во времени для сажи разных марок: а – сажа А; б – сажа В; в – сажа С

Уменьшение размеров исходных частиц обрабатываемых в плазменной струе, не позволяет синтезировать монокарбид вольфрама на наноуровне. Авторы работы [9] синтезировали порошки крупностью 20...100 нм в плазменной струе с использованием углеводородных

газов при 3200...3500 °С. Доля связанного углерода в карбиде вольфрама составляла 5,5 % масс., доля кислорода – от 0,18 до 1,2 %. Отмечается необходимость дополнительной термообработки для докарбидизации вольфрама, поскольку конечный продукт (высокодисперсный порошок WC_x) имеет многофазную структуру: помимо монокарбида вольфрама α -WC в нем были выявлены еще β -WC, W_2C , C и W.

Необходимость донауглероживания нанокристаллических порошков карбида вольфрама, полученных в плазменной струе, отмечается и авторами работы [10]. Даже при 5 – 10-кратном избытке углерода в углеводородной плазме с температурой 2500...3200 °С доля связанного углерода не превышает 5 % масс. Данное обстоятельство можно объяснить действием не учитываемых промежуточных карбидных фаз (например β -WC), образующихся в данном интервале температур (см. рис. 1.1). Эти метастабильные фазы при охлаждении вне плазменной струи распадаются с образованием полукарбида W_2C , что и может определять пониженное содержание связанного углерода в конечном продукте. Высокая скорость охлаждения частиц при выходе из плазменной струи (зоны нагрева) создает условия для перехода процесса синтеза в область неравновесных процессов (в область существования неравновесных фаз).

Впервые эффект перехода процесса карбидизации вольфрама в неравновесную область отмечен в работе [11]. Авторами, исследовавшими влияние предварительной механоактивации шихты вольфрам–углерод на процесс карбидизации вольфрама, выявлен эндотермический эффект на начальной стадии карбидизации – при образовании полукарбида вольфрама (W_2C) с отрицательной энтальпией образования данного соединения.

Более поздние исследования [12, 13] показали, что на величину теплового эффекта влияет не только интенсивность механической активации и степень карбидизации вольфрама, но и скорость нагрева активированных шихт. На рис. 1.6 представлены термограммы шихт вольфрам–углерод с различной степенью усвоенной при предварительной механической активации энергии и различной скоростью нагрева активированных шихт.