

Фазовые равновесия в системе W–C и карбиды вольфрама

А.С.Курлов, А.И.Гусев

Институт химии твердого тела, Уральское отделение Российской академии наук
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (3433) 744–495

Обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований фазовых равновесий в системе W–C, а также кристаллического и электронного строения карбидов вольфрама. Рассмотрена фазовая диаграмма системы W–C, дополненная новыми соединениями. Проанализирована последовательность фазовых превращений, связанных с упорядочением низшего гексагонального карбида $\beta\text{-W}_2\text{C}$; подробно обсуждена область существования кубического карбида $\gamma\text{-WC}_{1-x}$. Приведены обобщенные сведения о фазовых равновесиях в тройной системе W–Co–C, являющейся основой для получения твердых сплавов WC–Co. Рассмотрены методы синтеза карбида вольфрама и твердых сплавов на его основе. Подробно обсуждены современные методы получения наноструктурированных твердых сплавов, их структура и свойства.

Библиография — 131 ссылка.

Оглавление

I. Введение	687
II. Фазовые равновесия и кристаллические структуры фаз в системе W–C	688
III. Фазовые равновесия в системе W–Co–C	696
IV. Электронное строение карбидов вольфрама	697
V. Методы получения карбидов вольфрама и сплавов WC–Co с разным размером зерен	699
VI. Заключение	705

I. Введение

Карбиды переходных d-металлов IV–VI групп Периодической системы являются нестехиометрическими соединениями внедрения.^{1–4} Переходные металлы IVA- и VA-подгрупп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) образуют с углеродом кубические карбиды MC_x со структурой типа B1 (NaCl), а металлы VA- и VIA-подгрупп (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) — еще и низшие гексагональные карбиды M_2C_x со структурой типа $L/3$ (W_2C).[†]

Особенностью структуры этих соединений является наличие гранцентрированной кубической (ГЦК) или гексагональной (простой или плотноупакованной (ГПУ)) решетки металла, а атомы углерода располагаются в центре октаэдрических или тригональных междоузлий металлической решетки. При образовании карбидов кристаллическая структура металла изменяется. Симметрия решетки металла в карбидах отличается от симметрии кристаллической решетки

ки переходных металлов. Металлы IV группы (Ti, Zr, Hf), имеющие ГПУ-структуру, образуют карбиды с металлической ГЦК-подрешеткой. Металлы с объемноцентрированной кубической (ОЦК) структурой (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) образуют карбиды с кубической или гексагональной металлической подрешеткой. Изменение кристаллической структуры металлов при образовании карбидов свидетельствует о сильных взаимодействиях металл–углерод и пренебрежимо малых взаимодействиях между атомами углерода.⁵

В карбидах атомы углерода, расположенные в междоузельных пустотах металлической подрешетки, образуют нематаллическую подрешетку. Незаполненные междоузлия называют структурными вакансиями и обозначают □. Совместно с атомами углерода они образуют в нематаллической подрешетке раствор замещения. Наличие структурных вакансий — особенность карбидов, входящих в группу нестехиометрических соединений. Влияние концентрации и характера распределения вакансий на свойства таких карбидов весьма значительно. Результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния распределения атомов и вакансий на структуру и свойства сильно нестехиометрических соединений обобщены в монографиях^{1–4, 6}.

Карбиды переходных d-металлов IV–VI-групп известны как наиболее тугоплавкие и твердые из всех известных соединений.^{3, 4, 7–12} Поэтому карбиды используют в производстве конструкционных и инструментальных материалов, способных работать при высокой температуре, в агрессивных сре-

А.С.Курлов. Старший научный сотрудник лаборатории тугоплавких соединений ИХТТ УрО РАН. Телефон (3433) 623–523, e-mail: kurlov@ihim.uran.ru

А.И.Гусев. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон (3433) 747–306, e-mail: gusev@ihim.uran.ru

Область научных интересов авторов: нестехиометрия и упорядочение в твердом теле, термодинамика, фазовые превращения беспорядок–порядок, физикохимия тугоплавких соединений переходных металлов, нанокристаллическое состояние конденсированных веществ.

Дата поступления 19 сентября 2005 г.

[†] Здесь и далее приводятся обозначения структурных типов неорганических соединений по книге: W.B.Pearson. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley, New York; London, 1972; в скобках указан характерный представитель данного типа.

дах и при больших нагрузках; с их применением создают защитные и упрочняющие покрытия и т.д. Карбид вольфрама WC не является самым твердым и тугоплавким — его температура плавления (~ 3060 К) ниже температур плавления нестехиометрических карбидов TiC_y , ZrC_y , HfC_y , VC_y , NbC_y и TaC_y , а твердость ($18-22$ ГПа при 300 К) меньше твердости этих карбидов.^{3,4} Однако она достаточно стабильна и относительно мало уменьшается при повышении температуры от 300 до $1200-1300$ К. Кроме того, в сравнении с карбидами других переходных металлов карбид вольфрама имеет более высокий модуль упругости и меньший коэффициент термического расширения. Именно совокупностью указанных свойств и их температурной стабильностью обусловлено применение WC в производстве износостойких твердых сплавов, составляющих основную часть всех инструментальных материалов.

Впервые карбид вольфрама синтезирован в 1893 г.¹³ Синтез тугоплавких карбидов, включая WC , из оксидов с использованием в качестве реагента карбида кальция описан в работе¹⁴. Массовое производство твердых сплавов на основе WC началось через $20-25$ лет после его открытия и продолжается до сих пор.¹⁵

Практическим интересом к карбиду вольфрама обусловлены интенсивные фундаментальные исследования кристаллической и электронной структуры, а также физико-химических свойств как собственно WC , так и родственных соединений и систем с его участием. В последние 20 лет особенно активно ведутся исследования, связанные с получением и применением карбида вольфрама в нанокристаллическом состоянии.

II. Фазовые равновесия и кристаллические структуры фаз в системе $W-C$

В системе $W-C$ помимо вольфрама и углерода существуют две фазы — W_2C и WC . Каждая из них имеет несколько структурных модификаций, устойчивых в определенных интервалах температур и концентраций (рис. 1).

В двух последовательных изданиях справочника по фазовым диаграммам бинарных сплавов^{16,17} приведена обобщенная фазовая диаграмма системы $W-C$, построенная преимущественно на основе ранних фазовых диаграмм этой системы¹⁸⁻²¹ и частично учитывающая результаты работы²². В справочнике²³, изданном позже, воспроизведена фазовая диаграмма из публикации²¹, а в отечественном справочнике²⁴ приведена фазовая диаграмма системы $W-C$ из работы¹⁶. Число авторов, изучавших фазовые равновесия в системе $W-C$, сравнительно невелико, однако они использовали разные обозначения обнаруженных фаз, что внесло путаницу в описание системы. Даже в справочниках^{16,17} в таблице с описанием системы $W-C$ перепутаны обозначения неупорядоченной гексагональной и орторомбической фаз W_2C . Чтобы избежать разночтения, в данном обзоре использованы обозначения, принятые для системы $W-C$ в справочнике¹⁷ (исправленные с учетом обнаруженной ошибки). Для пояснения в некоторых случаях приведены также обозначения, использованные в других источниках.

Для низшего карбида вольфрама W_2C описаны четыре модификации. Три из них — низкотемпературная $\beta''-W_2C$, промежуточная $\beta'-W_2C$ и высокотемпературная $\beta-W_2C$ — в работах^{12,18,21} обозначены как α -, β - и $\gamma-W_2C$ соответственно. Однако структуры этих модификаций были предложены на основе ограниченных экспериментальных данных. Структура еще одной модификации, обозначенной как $\epsilon-W_2C$,²⁵ достаточно надежно установлена в нейтронографических исследованиях.²⁵⁻²⁹

Во всех модификациях W_2C атомы вольфрама образуют металлическую ГПУ-подрешетку, в которой половина окта-

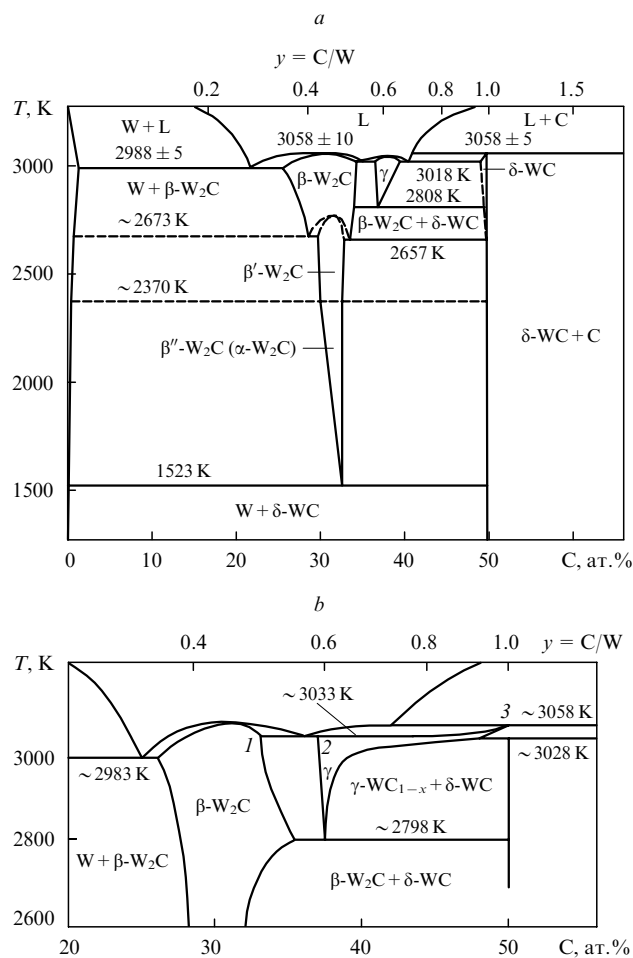


Рис. 1. Обобщенная фазовая диаграмма системы $W-C$ (a) (см.^{16,17}) и фрагмент этой диаграммы в области высоких температур (b) (см.²²).

эдрических междоузлий занята атомами углерода. При высокой температуре эти атомы распределены в междоузлиях неупорядоченно, а при низкой — упорядоченно. Возможность образования нескольких структурных модификаций W_2C обусловлена различным типом распределения атомов углерода. Высший карбид WC с гексагональной структурой обозначается как $\delta-WC$ ($\alpha-WC$ в работе²² или просто WC в работах^{12,21}). Кроме того, в области составов между низшим и высшим карбидами вольфрама существует кубическая фаза $\gamma-WC_{1-x}$ (она же $\beta-WC$ в работе²² или $\alpha-WC_{1-x}$ в работах^{12,21} либо просто WC_{1-x}). Карбид вольфрама с кубической структурой с периодом решетки 0.416 нм впервые синтезирован осаждением из паров $W(CO)_6$ авторами исследования³⁰, описавшими его как кубическую модификацию W_2C . Позднее кубический карбид с периодом решетки 0.425 нм был получен³¹ в искровом разряде между электродами из гексагонального WC , помещенными в ванну с нефтью, и также охарактеризован как низший карбид W_2C . Авторы статьи³², обнаружившие кубическую фазу карбида вольфрама, тоже приняли ее за еще одну высокотемпературную модификацию W_2C . Однако в настоящее время кубический карбид $\gamma-WC_{1-x}$ рассматривают как структурную модификацию высшего карбида вольфрама.

Рассмотрим особенности кристаллической структуры фаз системы $W-C$.

Металлический вольфрам имеет ОЦК-структуру (пр. гр. $Im\bar{3}m$ (O_h^9)) с собственным структурным типом $A2$

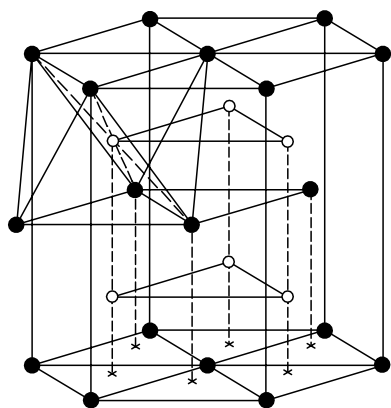


Рис. 2. Гексагональная структура типа $L'3$ нижнего неупорядоченного карбида β - W_2C .^{1,2}

Атомы вольфрама (темные точки) образуют ГПУ-подрешетку, в которой октаэдрические междоузлия (светлые точки) с вероятностью $1/2$ статистически заняты атомами углерода.

(тип W). Такую структуру имеют также щелочные металлы, ванадий, ниобий, тантал, хром, α -Fe. Базис решетки содержит два атома в позициях $2(a)$ с координатами $(0\ 0\ 0)$ и $(1/2\ 1/2\ 1/2)$.

Согласно данным работ^{18–21} и в соответствии с фазовой диаграммой системы W–C (см. рис. 1), наиболее высокотемпературная фаза β - W_2C имеет гексагональную (пр. гр. $P6_3/mmc$ (D_{6h}^{4h})) структуру типа $L'3$ (рис. 2). Прямым экспериментальным доказательством существования нижнего карбида вольфрама W_2C со структурой типа $L'3$ является нейтронографическое исследование²⁵, в котором неупорядоченную фазу W_2C наблюдали вместе с упорядоченной фазой этого карбида. Для высокотемпературного полностью неупорядоченного W_2C структура типа $L'3$ вполне логична и возможна по аналогии с другими низшими карбидами и нитридами. В частности, гексагональная структура типа $L'3$ характерна для большинства низших нестехиометрических карбидов и нитридов M_2X_y ($M = V, Nb, Ta; X = C, N$) за исключением V_2N . В элементарной ячейке β - W_2C два атома вольфрама занимают позиции $2(c)$ с координатами $(1/3\ 2/3\ 1/4)$ и $(2/3\ 1/3\ 3/4)$, а один атом углерода статистически занимает позиции $2(a)$ с координатами $(0\ 0\ 0)$ и $(0\ 0\ 1/2)$. Иначе говоря, гексагональная фаза β - W_2C является неупорядоченной и в ней атомы углерода статистически занимают половину всех октаэдрических междоузлий подрешетки вольфрама, так что вероятность заполнения любого октаэдрического междоузлия атомом углерода равна $1/2$. В структуре β - W_2C в направлении оси c чередуются слои А и В из атомов металла и слои из узлов неметаллической подрешетки X в последовательности ... AXBXAXBX Гексагональная фаза β - W_2C имеет область гомогенности от $WC_{0.34}$ до $WC_{0.52}$ и устойчива в температурном интервале от 2670–2720 до температуры плавления 3000–3050 К. По данным работы⁹ периоды решетки фазы β - W_2C состава $WC_{0.52}$ равны $a = 0.2992$, $c = 0.4722$ нм, а по данным работы¹⁹ — несколько больше: $a = 0.3002$ и $c = 0.475–0.476$ нм.[‡]

В рентгеновском дифракционном эксперименте модификации β - W_2C , β' - W_2C , β'' - W_2C и ε - W_2C нижнего карбида вольфрама практически неразличимы, поскольку они имеют одинаковую гексагональную металлическую подре-

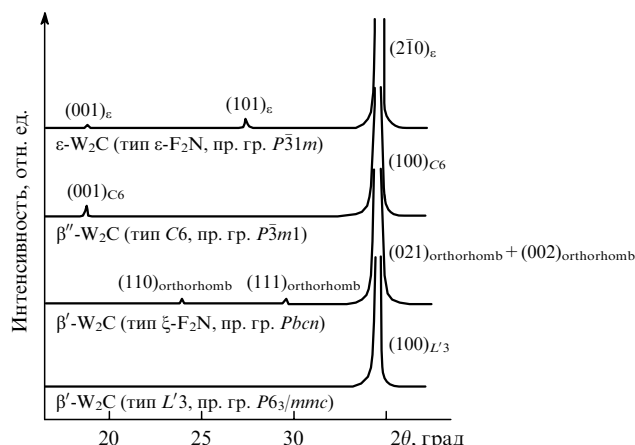


Рис. 3. Расчетные рентгенограммы (Cu $K\alpha_{1,2}$ -излучение) различных модификаций нижнего карбида W_2C в области малых углов 2θ для состава $WC_{0.50}$ без учета атомных смещений.^{18, 21}

шетку, а рассеивающая способность атомов вольфрама во много раз больше, чем атомов углерода. Действительно, расчет показал, что изменение распределения атомов углерода в решетке W_2C отражается на рентгеновском дифракционном спектре только в области малых углов (рис. 3). При этом интенсивности рефлексов $(110)_{\text{orthorhomb}}$, $(111)_{\text{orthorhomb}}$, характерных для орторомбического карбида β' - W_2C , рефлексов $(001)_{C6}$ карбида β'' - W_2C со структурой типа $C6$, а также $(101)_\varepsilon$, характерного для ε - W_2C , не превышают 0.5% от интенсивности наиболее сильного отражения $(101)_{L'3}$ (или $(101)_{C6}$, $(121)_{\text{orthorhomb}}$, $(210)_\varepsilon$ соответствующей структуры). Иначе говоря, в реальном рентгеновском дифракционном исследовании эти отражения находятся на уровне фона и заметно меньше экспериментальной ошибки определения интенсивности.

Модификация β' - W_2C нижнего карбида вольфрама имеет ромбическую симметрию, хотя ее металлическая подрешетка остается гексагональной плотноупакованной, как в высокотемпературном карбиде β - W_2C . Структура орторомбического β' - W_2C точно не определена, но ее можно отнести к типу PbO_2 с пространственной группой $Pbcn$ (D_{2h}^{14}). Для этой структуры можно указать только общий вид атомных позиций: атомы углерода занимают позиции $4(c)$ с координатами $(0\ y\ 1/4)$, а атомы вольфрама находятся в позициях $8(d)$ с координатами $(x\ y\ z)$. Сравнив экспериментальные и расчетные положения рефлексов на рентгеновской дифрактограмме, авторы работы¹⁸ заключили, что низший карбид β' - W_2C (β - W_2C) имеет орторомбическую структуру, аналогичную структуре типа ζ - Fe_2N упорядоченного карбида Mo_2C с той же пространственной группой $Pbcn$.³³ Но, как отмечено выше, гексагональная неупорядоченная, тригональные и орторомбическая модификации W_2C с одинаковыми параметрами элементарной ячейки базисной неупорядоченной фазы неразличимы по положению рентгеновских отражений при $2\theta > 30^\circ$. В области же малых углов $2\theta < 30^\circ$, где рентгеновские дифракционные спектры немного различаются (см. рис. 3), авторы статьи¹⁸ никаких отражений не обнаружили, а расчет интенсивностей отражений они не проводили. Таким образом, экспериментальных структурных данных, подтверждающих обнаружение орторомбического нижнего карбида вольфрама β' - W_2C , в литературе нет. Кроме того, в работе¹⁸ неверно определены координаты атомов вольфрама в предложенной авторами структуре карбида β' - W_2C (для позиций $8(d)$, занятых атомами вольфрама, указаны координаты $(3/8 \sim 3/8 \sim 1/2)$).

‡ Параметры элементарных ячеек всех фаз, обсуждаемых в данном обзоре, получены для закаленных образцов при комнатной температуре.

Элементарная ячейка орторомбического карбида β' -W₂C имеет параметры $a = 0.4728$, $b = 0.6009$ и $c = 0.5193$ нм.¹⁸ Выполненный нами анализ распределения атомов в этой ячейке, производной от гексагональной ячейки со структурой типа $L'3$, и сравнение экспериментальной дифрактограммы карбида β' -W₂C с расчетным дифракционным спектром для структуры типа ζ -Fe₂N показали, что атомы вольфрама находятся в позициях $8(d)$ с координатами $(1/4 \sim 1/8 \sim 1/12)$, а атомы углерода занимают позиции $4(c)$ с координатами $(0 \sim 3/8 \sim 1/4)$. По сравнению с высокотемпературной гексагональной фазой β -W₂C (рис. 4,а) фаза β' -W₂C со структурой типа ζ -Fe₂N (рис. 4,б) является упорядоченной по неметаллической подрешетке. Предполагается, что орторомбический карбид β' -W₂C имеет область гомогенности от WC_{0.34} до WC_{0.49} и существует в промежуточном интервале температур от ~ 2370 до 2670 – 2750 К (см. рис. 1). В более поздних исследованиях орторомбическая (пр. гр. $Pbcn$) фаза β' -W₂C не была обнаружена.

Низкотемпературная фаза β'' -W₂C (α -W₂C) является упорядоченной, но температурный интервал ее существования и кристаллическая структура надежно не определены. В работе³⁴ с помощью метода электронной дифракции был исследован низший карбид вольфрама, полученный путем карбидизации тонкой пленки металлического вольфрама в монооксиде углерода при температуре ~ 1400 К в течение 5 мин. На электронограмме этого карбида было зафиксировано 74 отражения, свидетельствующих об упорядочении атомов углерода. Авторы предположили, что фаза β'' -W₂C имеет структуру типа $C6$ (*anti*-CdI₂) с пространственной группой № 164 – $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3); другие возможные типы упорядочения не рассмотрены. В ромбоэдрической (тригональной) структуре типа $C6$ упорядоченно чередуются слои из атомов

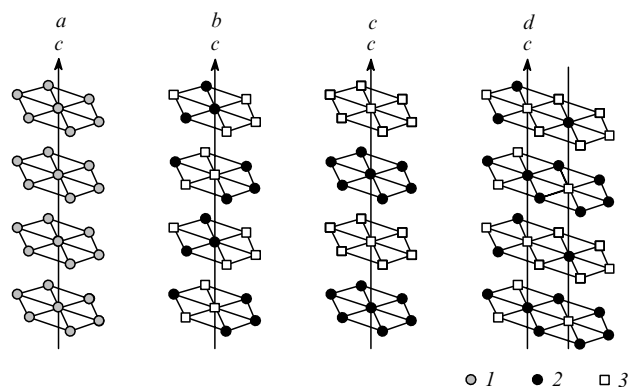


Рис. 4. Распределение атомов углерода в идеальных по составу и структуре низших карбидах β -W₂C (а), β' -W₂C (б), β'' -W₂C (с) и ϵ -W₂C (д).

Плоскости, образованные узлами неметаллической подрешетки, расположены перпендикулярно оси c исходной неупорядоченной структуры типа $L'3$, атомы вольфрама не показаны.²

a — тип $L'3$ карбида β -W₂C со статистическим распределением атомов углерода и вакансий; b — тип Mo₂C (ζ -Fe₂N) карбида β' -W₂C с упорядоченным распределением атомов углерода и вакансий в каждой плоскости неметаллической подрешетки; c — тип $C6$ карбида β'' -W₂C (α -W₂C) с упорядоченным распределением атомов углерода и вакансий в чередующихся вакансионных и заполненных атомами углерода плоскостях неметаллической подрешетки; d — тип ϵ -Fe₂N карбида ϵ -W₂C с чередующимися плоскостями неметаллической подрешетки, в которых каждая вакансия окружена шестью атомами углерода или каждый атом углерода окружен шестью вакансиями; 1 — позиции неметаллических атомов внедрения, статистически с вероятностью 1/2 заняты атомами углерода; 2 — атомы углерода; 3 — вакансии.

углерода и структурных вакансий, направленные перпендикулярно оси c : между парами слоев АВ, образованных атомами вольфрама, располагаются слои, образованные только атомами углерода, а между парами металлических слоев ВА располагаются слои из пустых междоузлий — структурных вакансий (рис. 4,с). Заметим, что согласно данным работы³⁴, атомы вольфрама расположены в практически идеальных позициях кристаллической решетки ($z = 0.25$), хотя расстояние вдоль оси c между металлическими слоями, разделенными вакансионным слоем, должно быть несколько меньше, чем расстояние между металлическими слоями, разделенными слоем из атомов углерода.

Таким образом, в идеальной структуре β'' -W₂C (α -W₂C) два атома вольфрама занимают позиции $2(d)$ с координатами $(1/3 \ 2/3 \ 1/4)$ и $(2/3 \ 1/3 \ 3/4)$, атом углерода занимает позицию $1(a)$ с координатами $(0 \ 0 \ 0)$, а вакантный узел расположен в позиции $1(b)$ с координатами $(0 \ 0 \ 1/2)$. При сравнении рассмотренной структуры со структурой высокотемпературной неупорядоченной фазы β -W₂C (см. рис. 4,с) легко видеть, что в результате упорядочения произошло расщепление позиций $2(a)$, статистически наполовину занятых атомами углерода, на позиции $1(a)$ и $1(b)$, одна из которых занята атомами углерода, а другая вакантна. При температуре ~ 2300 К область гомогенности фазы β'' -W₂C (α -W₂C) простирается от WC_{0.34} до WC_{0.48}; понижение температуры сопровождается сужением этой области и ее исчезновением при 1523 К и составе WC_{0.48} (см. рис. 1). В соответствии с данными работы¹⁹ составы WC_{0.41} и WC_{0.50} фазы β'' -W₂C имеют периоды элементарной ячейки $a = 0.2985$, $c = 0.4717$ и $a = 0.3001$, $c = 0.4728$ нм соответственно. Если температура опускается ниже 1523 К, то низший карбид β'' -W₂C распадается на W и высший карбид δ -WC (WC). Заметим, что в последующих публикациях о ромбоэдрической (тригональной) ($P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3)) модификации β'' -W₂C низшего карбида вольфрама со структурой типа $C6$ не сообщалось. Не исключено, что описанные в литературе фазы β' -W₂C и β'' -W₂C в действительности являются одной и той же фазой с другой структурой и разными степенями упорядочения атомов углерода и вакансий.

Поскольку точное определение структуры модификаций W₂C с помощью рентгеновской дифракции невозможно, в работах^{25–29} низший карбид вольфрама был изучен с привлечением метода структурной нейтрографии. Авторы статьи²⁵ получили W₂C путем спекания спрессованной порошковой смеси вольфрама и сажи (W : C = 2 : 1) при высокой температуре в вакууме в течение 3 ч, затем образцы закаляли от температур 2670, 2570, 2470 и 2370 К, сбрасывая их в ванну с жидким оловом. Согласно рентгеновским данным, все полученные образцы при 293 К имели гексагональную металлическую подрешетку с параметрами $a = 0.2992$ и $c = 0.4721$ нм. На дифракционных спектрах W₂C, полученных с использованием монохроматического пучка нейтронов ($\lambda = 0.1131$ нм), наряду со структурными были обнаружены слабые сверхструктурные отражения, свидетельствующие об упорядочении атомов углерода и вакансий с образованием тригональной фазы ϵ -W₂C, относящейся к структурному типу ϵ -Fe₂N. По данным работы²⁵, параметры элементарной ячейки фазы ϵ -W₂C составляют $a = a_{L'3}\sqrt{3} = 0.5184$ и $c = c_{L'3} = 0.4721$ нм.

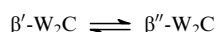
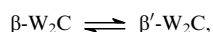
Образцы карбида вольфрама состава $\sim$ WC_{0.43–0.45}, синтезированные спеканием спрессованных порошковых смесей вольфрама и сажи при 1920 К в течение 30–50 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 10 мин, изучены в работе²⁶. Нейтрографическое исследование показало упорядочение атомов углерода по структурному типу ϵ -Fe₂N (т.е. такое же, как в работе²⁵). Установлено, что фаза ϵ -W₂C имеет тригональную структуру и принадлежит к пространственной группе № 162 – $P\bar{3}1m$ (D_{3d}^1);

периоды элементарной ячейки: $a = 0.5185$ и $c = 0.4723$ нм. В идеальной тригональной структуре этого карбида все атомы вольфрама занимают позиции $6(k)$ с координатами $(1/3\ 0\ 1/4)$, атомы углерода — позиции $1(a)$ с координатами $(0\ 0\ 0)$ и $2(d)$ с координатами $(1/3\ 2/3\ 1/2)$, а позиции $1(b)$ $(0\ 0\ 1/2)$ и $2(c)$ $(1/3\ 2/3\ 0)$ остаются вакантными. Распределение атомов углерода и вакансий в неметаллической подрешетке идеального тригонального (пр. гр. $P\bar{3}1m$) карбида ϵ -W₂C иллюстрирует рис. 4, d. Однако наилучшее соответствие экспериментальной и теоретической нейтронограммы было достигнуто при варьировании заселенности позиций неметаллической подрешетки атомами углерода, в которой небольшое число этих атомов находилось в позициях $2(c)$.

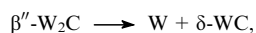
Авторы статьи²⁷ также с помощью метода нейтронографии ($\lambda = 0.1225$ нм) исследовали структуру карбида WC_{0.45}, полученного путем дуговой плавки таблеток, спрессованных из смеси порошков вольфрама и углерода, с последующей закалкой до комнатной температуры со скоростью 150 град·с⁻¹. Согласно приведенным данным, изученный карбид имел такую же тригональную (пр. гр. $P\bar{3}1m$) кристаллическую структуру, как в работах^{25,26}; периоды элементарной ячейки: $a = 0.5181$, $c = 0.4722$ нм. Наилучшее согласие с экспериментальными интенсивностями рефлексов (как и в публикации²⁶) было достигнуто при учете разной заселенности узлов неметаллической подрешетки атомами углерода; с учетом заселенностей образец имел состав WC_{0.42}. В работах^{28,29} также установлена тригональная (пр. гр. $P\bar{3}1m$) структура низшего карбида ϵ -W₂C с периодами элементарной ячейки $a = 0.5190$, $c = 0.4724$ нм; небольшое количество атомов углерода находится в позициях $1(b)$ и $2(c)$, которые в идеальной структуре типа ϵ -Fe₂N полностью вакантны.

Таким образом, в нейтронографических исследованиях^{25–29} образцов низшего карбида вольфрама, полученных закалкой от температуры дуговой плавки,²⁷ от температур 2670–2370 К (см.²⁵) и от 1920 К,²⁶ обнаружена только тригональная (пр. гр. № 162— $P\bar{3}1m$) упорядоченная фаза со структурой типа ϵ -Fe₂N. Степень упорядочения во всех случаях была меньше максимальной. Орторомбическая (пр. гр. $Pbcn$) фаза β' -W₂C со структурой типа Mo₂C и ромбоэдрическая (тригональная, пр. гр. № 164— $P\bar{3}m1$) фаза β'' -W₂C со структурой типа C6 в нейтронографических исследованиях не были обнаружены.

Температуры последовательных фазовых превращений



и эвтектоидного распада



соответственно равные ~2750, ~2410 и 1530 К, были определены¹⁸ с помощью специально разработанной аппаратуры.³⁵ Для высокотемпературного дифференциального термического анализа (ДТА) использовали³⁵ высокочувствительную оптическую (фотодиоды и микропирометр) систему регистрации температуры и разности температур исследуемого и эталонного образцов ΔT . С помощью данной системы можно было выполнять измерения вплоть до 3900 К. На таком оборудовании были определены³⁵ температуры фазовых превращений в гафнии, цирконии и титане, а также в низших карбидах тантала, молибдена и вольфрама — Ta₂C, Mo₂C и W₂C. Кривая ДТА, на которой зафиксированы¹⁸ последовательные превращения в низшем карбиде вольфрама, представлена на рис. 5, a. Авторы отметили, что все эффекты, наблюдаемые при понижении температуры, являются экзотермическими. Малая величина тепловых эффектов может быть обусловлена неполным превращением

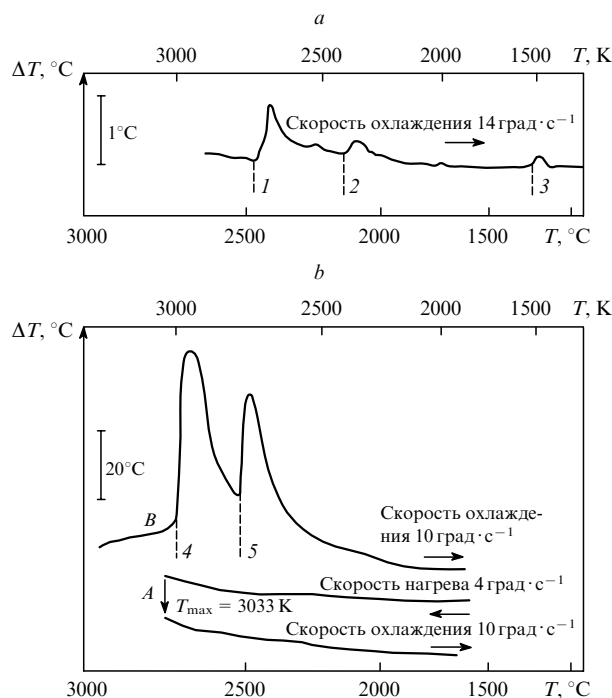
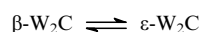


Рис. 5. Кривые ДТА карбида WC_{0.48–0.49} (32.7 ат.% углерода) (a) и карбида, содержащего 51.0 ат.% углерода (b).^{18,21}

Измерения были выполнены на специальном приборе (см.³⁵), который определял абсолютную разность температур ΔT эталона и исследуемого образца, зависящую от начальных условий опыта, поэтому знак измеряемого теплового эффекта мог быть обратным по сравнению с измерениями на стандартной установке ДТА (стрелки показывают направление изменения температуры). 1–5 — см. текст.

из-за слишком большой скорости охлаждения. С учетом результатов нейтронографических исследований^{25–29} более вероятно, что эффекты при ~2750 и 1530 К (позиции 1 и 3), наблюдаемые на кривой ДТА, соответствуют превращению



и эвтектоидному распаду



Фаза γ -WC_{1–x} имеет кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (O_h^5)) структуру типа B1 (NaCl) (рис. 6), типичную для нестехиометрических карбидов и нитридов MX_y переходных металлов IV и V групп. Эту фазу обнаружили авторы работ^{30–32}, которые рассматривали ее как еще одну высокотемпературную модификацию низшего карбида W₂C. Однако, исходя из теоретической возможности заполнения атомами углерода всех октаэдрических междоузлий ГЦК-подрешетки вольфрама, более вероятно считать ее структурной модификацией высшего карбида вольфрама. В работе³² кубический карбид вольфрама был получен в результате электроискровой обработки вольфрамовой фольги — с помощью электрического разряда между фольгой и графитовым электродом. Существование кубического WC подтверждено в работе²². Фаза γ -WC_{1–x} (β -WC) с кубической структурой типа B1 обнаружена³⁶ в продуктах плазмохимического синтеза карбида вольфрама; синтез проводили в дуговой аргоновой плазме из порошков вольфрама и графита или порошка вольфрама и метана. При синтезе с применением метана получен продукт, содержащий от 74 до 96% кубического WC_{1–x} с размером частиц 2–16 нм. Каких-либо данных о химическом составе

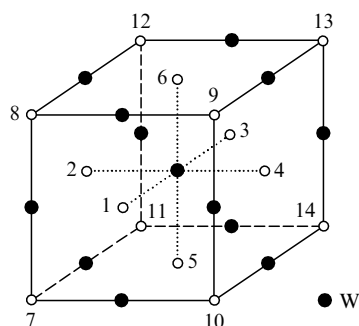


Рис. 6. Структура типа $B1$ ($NaCl$) кубического карбида $\gamma-WC_{1-x}$.^{1,2} Узлы неметаллической подрешетки обозначены цифрами. Первую координационную сферу атома вольфрама, находящегося в центре ячейки, образуют узлы 1–6 неметаллической подрешетки в центрах граней ячейки; третью координационную 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.

полученной кубической фазы $\gamma-WC_{1-x}$ в статье³⁶ не приведено.

Исследования^{37,38} посвящены определению температур перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) кубических карбидов MoC , WC и твердых растворов систем $NbC-MoC$, $NbC-WC$, $NbC-TaC$, $TaC-MoC$, $TaC-WC$, $MoC-WC$ со структурой $B1$. Кубический карбид вольфрама был получен быстрой закалкой из расплавленного состояния. По данным работы³⁷, для кубического карбида $WC_{1.0}$ стехиометрического состава значение T_c достаточно высокое — 10 К, а для кубического $WC_{0.85}$ оно равно 9 К. Еще для одного образца, содержащего наряду с кубической фазой низший гексагональный карбид вольфрама и большое количество свободного углерода, найдено $T_c = 8.1$ К. Если в первом приближении предположить, что период решетки кубического WC_{1-x} и температура сверхпроводящего перехода для него линейно зависят от содержания углерода, то $T_c = 8.1$ К соответствует кубическому карбиду $WC_{0.71-0.72}$ с периодом решетки $a_{B1} = 0.424$ нм. Заметим, что температуры перехода в сверхпроводящее состояние гексагональных карбидов $\beta-W_2C$ и $\delta-WC$ составляют 3.6 и 0.3 К соответственно,³⁷ т.е. значительно ниже, чем у кубической фазы $\gamma-WC_{1-x}$.

В статье³⁹ отмечено, что при электроискровой обработке плавящихся образцов карбида вольфрама и некоторых твердых сплавов на его основе появляется кубический карбид $\gamma-WC_{1-x}$. Авторами исследования⁴⁰ образцы, содержащие до 50–70 об.% $\gamma-WC_{1-x}$, получены кумулятивным взрывом порошков вольфрама, графита и аммиачной селитры; условия взрыва были эквивалентны условиям статического спекания температуре 2770–3270 К. Заметим, что в работах^{39,40} кубический карбид $\gamma-WC_{1-x}$ обозначен как $\beta-WC_{1-x}$.

Судя по фазовой диаграмме системы $W-C$ (см. рис. 1), однофазный кубический карбид $\gamma-WC_{1-x}$ существует в интервале составов $WC_{0.58}-WC_{0.65}$ при температурах выше 2790–2810 К. Кроме того, $\gamma-WC_{1-x}$ обнаружен в двухфазных областях ($\beta-W_2C + \gamma-WC_{1-x}$) и ($\gamma-WC_{1-x} + \delta-WC$). Согласно данным работы²², положение нижней границы области гомогенности кубического карбида $\gamma-WC_{1-x}$ не зависит от температуры, ей соответствует состав $WC_{0.59}$; верхняя граница с повышением температуры смещается в сторону большего содержания углерода и может достигать стехиометрического состава $WC_{1.00}$ (см. рис. 1,б). В частности, при температуре 3000–3040 К кубический карбид $\gamma-WC_{1-x}$ имеет более широкую, чем следует из данных работ¹⁹⁻²¹, область гомо-

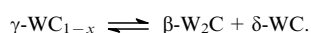
генности, а именно — $WC_{0.59}-WC_{0.92}$; при ~2800–2810 К происходит его эвтектидный распад на $\beta-W_2C$ и $\delta-WC$ (WC).

Кривые ДТА кубического карбида вольфрама, содержащего 51.0 ат.% углерода, представлены на рис. 5,б. Видно, что при нагреве по кривой A до ~3033 К без выдержки при максимальной температуре плавление не было достигнуто; при охлаждении от 3033 до 1940 К какие-либо тепловые эффекты отсутствовали. Однако на кривой B , измеренной при охлаждении образца после его краткой выдержки при ~3270 К, т.е. из расплава, присутствуют пики, соответствующие сильным экзотермическим тепловым эффектам при ~2990 и ~2790–2810 К (позиции 4, 5). По мнению авторов статьи²¹, эти эффекты обусловлены следующими обратимыми превращениями:

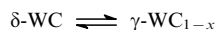
образованием эвтектики



эвтектидным распадом



Из условий регистрации кривых A и B следует, что кубический карбид $\gamma-WC_{1-x}$ достаточно легко образуется из расплава, но непосредственное твердофазное превращение



заторможено (и для его осуществления необходимо медленное изменение температуры вблизи температуры превращения T_{trans}) или температурный интервал его существования вблизи стехиометрического состава WC очень узок.

Фазовые равновесия в системе $W-C$ в работе²² изучены в температурном интервале от 2770 до 3100 К (см. рис. 1,б) с использованием метода рентгеновской дифракции, химического, металлографического анализа, а также метода ДТА. Для определения фазового состава образцы, нагретые до 2870 К (или выше), закачивали путем охлаждения до 1800 К в течение 20 с и далее до 1300 К в течение 40 с. Образцы с составом между W_2C и WC закачивали от $T \geq 2800$ К, сбрасывая в жидкое олово с температурой 600–650 К. При проведении высокотемпературного ДТА была использована специально созданная (см. патент⁴¹) аппаратура. В статье²² исследован более узкий температурный интервал, чем в работах¹⁸⁻²¹, поэтому не удалось зафиксировать фазовые превращения низшего карбида W_2C при температурах ниже 2750 К, связанные с его упорядочением.

В целом результаты независимых работ¹⁸⁻²² по определению температурно-концентрационного положения фазовых границ в системе $W-C$ почти идентичны — например, разность найденных температур фазовых превращений не превышает 10 К, т.е. лежит в пределах погрешности измерений. Однако в работе²² более полно изучен участок фазовой диаграммы, где существует высокотемпературный кубический монокарбид $\gamma-WC_{1-x}$. В частности, было проведено детальное металлографическое и рентгеновское исследование образцов, закаленных от температур выше и ниже 2798 К (методом ДТА обнаружено, что при 2798 К в образцах, содержащих от 35 до 50 ат.% углерода, происходит обратимое фазовое превращение). Изменение микроструктуры образцов с 40 ат.% углерода, закаленных от температур 2778 и 2808 К, иллюстрирует рис. 7. Образец, закаленный от 2778 К, содержит две гексагональные фазы W_2C и WC (рис. 7,а). Образец, закаленный от 2808 К, тоже содержит две фазы $\beta-W_2C$ и $\delta-WC$, но имеет иную перлитоподобную микроструктуру (рис. 7,б), возникшую в результате эвтектидного распада кубического карбида $\gamma-WC_{1-x}$, который образуется при $T > 2798$ К. В микроструктуре образцов, закаленных от более высоких температур (2988–3023 К) в твердом состоянии, а также закаленных из расплава от 3043–3063 К, кубический карбид $\gamma-WC_{1-x}$ наблюдается

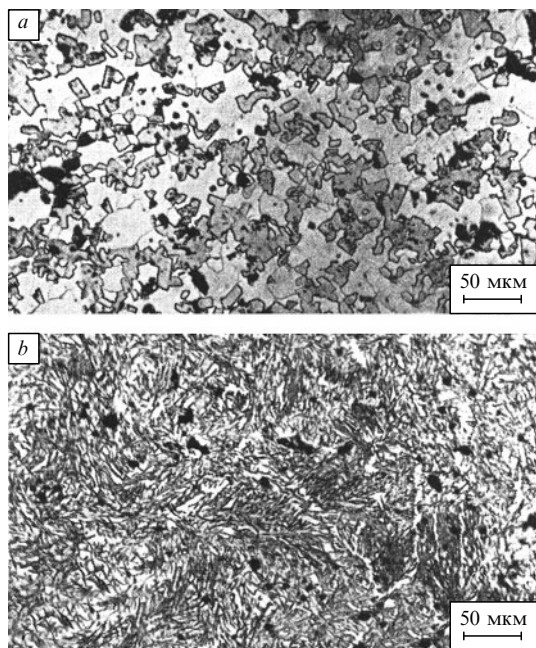


Рис. 7. Микроструктуры образцов карбида с 60 ат.% W и 40 ат.% C, закаленных от температур 2778 (a) и 2808 K (b).²² a — образец содержит гексагональные фазы β -W₂C (светлые зерна) и δ -WC (темные зерна); b — образец также содержит фазы β -W₂C и δ -WC, но имеет перлитоподобную микроструктуру, которая возникла при эвтектидном распаде кубического γ -WC_{1-x}, образовавшегося при $T > 2798$ K (см. текст).

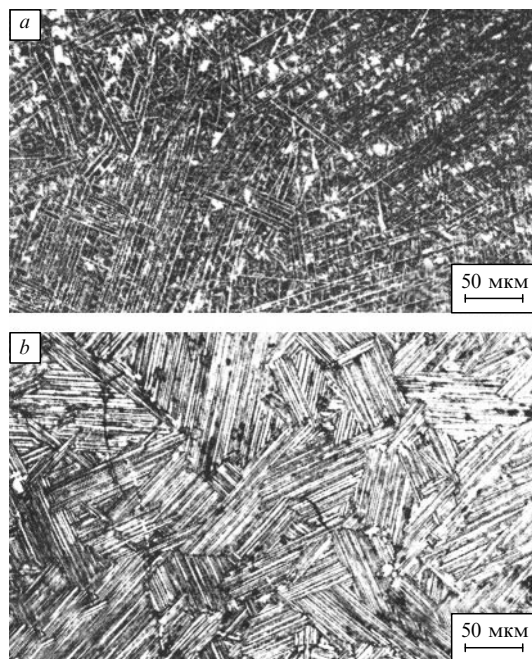


Рис. 8. Микроструктуры образцов с кубическим карбидом γ -WC_{1-x}, полученных закалкой из расплава.²² a — образец с 45 ат.% C, закаленный от температуры 3043 K, содержит включения гексагонального монокарбида δ -WC в матрице кубического γ -WC_{1-x}; b — эвтектическая (β -W₂C + γ -WC_{1-x}) микроструктура образца с 36 ат.% углерода, закаленного от 3053 K. Поверхность образцов протравлена смесью 10% NaOH + 30% K₃Fe(CN)₆.

непосредственно (рис. 8). В соответствии с данными работы²² γ -WC_{1-x} при температуре 3030–3055 K имеет широкую область гомогенности — от WC_{0.59} до WC_{0.98–1.00} (см. рис. 1, b).

Подтверждением того что состав, соответствующий верхней границе области гомогенности γ -WC_{1-x}, стехиометрический, т.е. WC_{1.0}, является высокое значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние, равное 10 K.^{37, 38} Известно,^{3, 4, 42} что среди кубических карбидов переходных металлов IV–VI групп наиболее высокие значения T_c (10–12 K) имеют стехиометрические карбиды NbC_{1.0} и TaC_{1.0}, но при отклонении их составов от стехиометрии до NbC_{0.9} или TaC_{0.9} значение T_c быстро падает до ~4 K, а для карбидов составов NbC_{0.8} и TaC_{0.8} $T_c \leq 1$ K. По данным работы³⁷, снижение содержания углерода в кубическом карбиде вольфрама приводит к относительно меньшему падению T_c .

Период элементарной ячейки γ -WC_{1-x} составляет $a_{B1} \approx 0.427$ нм;³² для кубического карбида WC_{0.82} — $a = 0.4215$ нм.²² Для кубического карбида вольфрама неизвестного состава найден период решетки 0.4229 нм,³⁶ а по данным работы³⁹, для почти стехиометрического кубического карбида $a = 0.4248$ нм. В работе³⁷ приведены периоды решеток кубических карбидов WC_{1.0}, WC_{0.85} и WC_{0.72}, соответственно равные 0.4266, 0.4252 и 0.4240 нм. Для кубического карбида WC_{0.61} найдено $a = 0.4220$ нм;^{19, 21} экстраполяцией этого значения в работе⁴³ для бездефектного кубического карбида получено $a = 0.4265$ нм. В статье⁴⁰ период элементарной ячейки кубического карбида γ -WC_{1-x} неизвестного состава изменялся от 0.4222 до 0.4263 нм; малая величина периода решетки кубического карбида γ -WC_{1-x} может быть обусловлена примесью кислорода, так как образец был получен в результате кумулятивного взрыва в аммиачной селитре, содержащей кислород. Лучшее всего

согласуются данные по периоду решетки кубического карбида γ -WC_{1-x} $\equiv \gamma$ -WC_y ($y \equiv 1-x$), приведенные в работах^{19, 21, 37–39, 43} (рис. 9). Эти данные неплохо описываются квадратичной функцией

$$a_{B1} = 0.4015 + 0.0481y - 0.0236y^2 \text{ (нм)}$$

и однозначно указывают на увеличение периода решетки фазы γ -WC_{1-x} с повышением содержания углерода.⁴⁴

Высший карбид вольфрама δ -WC (WC) имеет пренебрежимо малую область гомогенности (или совсем ее не имеет). Он обладает гексагональной (пр. гр. $R\bar{6}m2$ (D_{3h}^1)) кристаллической решеткой с собственным структурным типом B_h (тип

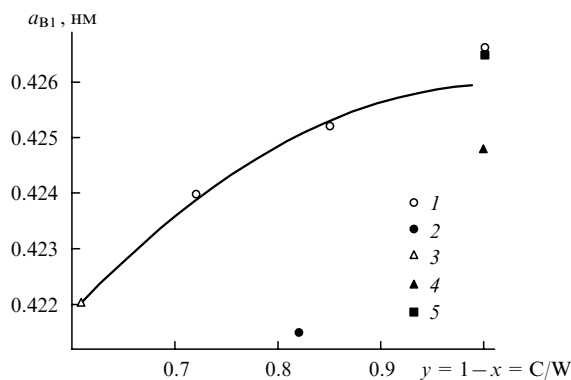


Рис. 9. Изменение периода элементарной ячейки a_{B1} кубического карбида γ -WC_{1-x} $\equiv \gamma$ -WC_y ($y \equiv 1-x$) со структурой B1 в области его гомогенности.⁴⁴

1–5 — данные работ^{37, 38; 22; 19, 21; 39; 43} соответственно.

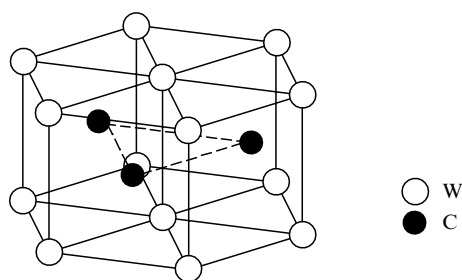


Рис. 10. Гексагональная структура высшего карбида вольфрама δ -WC (WC).

WC) и с периодами элементарной ячейки $a = 0.2906$ и $c = 0.2837$ нм.^{7,9,10,19} В этой структуре 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).⁴⁵ Вольфрам и углерод в δ -WC (WC) образуют простые гексагональные подрешетки, при этом атомы углерода располагаются в центрах тригональных призматических междоузлий подрешетки вольфрама (рис. 10). Результаты расчета кристаллической и электронной структуры гексагонального WC, выполненного с использованием псевдопотенциального метода локальных орбиталей,⁴⁶ подтвердили стабильность этого соединения; рассчитанные периоды элементарной ячейки $a = 0.288$ и $c = 0.281$ нм хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Одним из экспериментальных подтверждений стехиометричности гексагонального монокарбида δ -WC являются результаты его исследования методом времени жизни позитронов.^{47,48} Были изучены порошкообразный и спеченный образцы WC, а также образец твердого сплава WC-Co. В спектре времен жизни позитронов WC обнаружены⁴⁷ «короткая» ($\tau_{\text{free}} = 124 \pm 10$ пс) и более «длинная» ($\tau_{\text{W}} = 175 \pm 20$ пс) компоненты. Первая соответствует

аннигиляции позитрона из свободного состояния, вторая — захвату и аннигиляции позитронов в металлических вакансиях, концентрация которых крайне мала. Компоненты, соответствующей аннигиляции позитронов в вакансиях углеродной подрешетки, не найдено. После облучения δ -WC электронами с энергией 1 МэВ спектр времени жизни позитронов содержал только одну компоненту — с временем жизни ~ 136 пс. Анализ показал,⁴⁷ что эта компонента соответствует захвату и аннигиляции позитронов в углеродных вакансиях, появившихся после облучения. Действительно, кинетическая энергия, передаваемая электронами с энергией 1 МэВ атомам углерода и вольфрама при столкновении, больше, чем порог смещения атомов углерода из своих позиций, но меньше порога смещения атомов вольфрама, поэтому вакансии индуцировались только в углеродной подрешетке карбида. Облучение δ -WC электронами с энергией 2.5 МэВ из-за большей энергии передачи привело к смещению как атомов углерода, так и атомов вольфрама и к созданию вакансий в обеих подрешетках.⁴⁸ Сопоставление экспериментальных данных^{47,48} с результатами расчета времен жизни позитронов методом линейных muffin-tin орбиталей в приближении атомных сфер (ЛМТО-ПАС)⁴⁹ в модельном карбиде WC с кубической решеткой B1 показало неплохое согласие расчета с экспериментом для τ_{W} в металлической вакансии и заметное расхождение по времени жизни позитронов τ_{C} в углеродной вакансии. В целом данные работ^{47,48} подтвердили, что высший гексагональный карбид δ -WC в нормальных условиях является стехиометрическим и не имеет структурных вакансий в подрешетке углерода.

Таким образом, среди карбидов вольфрама только высший гексагональный карбид δ -WC (WC) практически не имеет области гомогенности, тогда как у низших карбидов W_2C и кубического $\gamma\text{-WC}_{1-x}$ области гомогенности относительно широкие. Данные о кристаллических структурах фаз системы W-C приведены в табл. 1. Следует иметь в виду, что выводы работ, в которых структура нестехиометрических

Таблица 1. Кристаллическая структура фаз, существование которых (по данным разных авторов) возможно в системе W-C при $T > 1300$ К.

Фаза		Область существования, ат. % C	Период решетки, нм			Пространственная группа	Символ Пирсона	Тип решетки и симметрия
обозначения по рис. 1 (данные 17)	обозначения в других работах		a	b	c			
W	W	0–1.0	0.3165			$Im\bar{3}m (O_h^9)$	cI2	A2 (тип W), ОЦК
$\beta\text{-W}_2\text{C}$	$\gamma\text{-W}_2\text{C}$ (см. ^a)	$\sim 25.5\text{--}34.0$	0.3002		0.475–0.476 (см. ^b)	$P6_3/mmc (D_{6h}^4)$	hP3	L'3 (тип W_2C), гексагональная
$\beta'\text{-W}_2\text{C}$	$\beta\text{-W}_2\text{C}$ (см. ^a)	$\sim 29.5\text{--}33.0$	0.4728	0.6009	0.5193 (см. ^c)	$Pbcn (D_{2h}^{14})$	—	Тип PbO_2 или Mo_2C ($\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$), орторомбическая
$\beta''\text{-W}_2\text{C}$	$\alpha\text{-W}_2\text{C}$ (см. ^a)	$\sim 29.5\text{--}32.5$	0.2985 (см. ^d)		0.4717 (см. ^d)	$P\bar{3}m1 (D_{3d}^3)$	hP3	S6 (тип antim-CdI_2), ромбоэдрическая
	$\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ (см. ^f)	$\sim 29.5\text{--}33.0$ (при $T \approx 2500$ К)	0.3001 (см. ^e) 0.5184		0.4728 (см. ^e) 0.4721 (см. ^f)	$P\bar{3}m1 (D_{3d}^1)$	—	Тип $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$, тригональная
$\gamma\text{-WC}_{1-x}$	$\alpha\text{-WC}_{1-x}$ (см. ^g)	$\sim 37.0\text{--}39.5$ (см. ^g)	0.4265 (см. ^h)			$Fm\bar{3}m (O_h^5)$	cF8	B1 (тип NaCl), кубическая
	$\beta\text{-WC}$ (см. ⁱ)	$\sim 37.1\text{--}50.0$ (см. ^j)	0.4252 (см. ^k)					
$\delta\text{-WC}$	WC (см. ^g) $\alpha\text{-WC}$ (см. ^j)	~ 50	0.2906		0.2837 (см. ^b)	$P\bar{6}m2 (D_{3h}^1)$	hP2	B_h (тип WC), гексагональная
C	C	100	0.142		0.339	$P6_3/mmc (D_{6h}^4)$	hP4	A9 (C, графит), гексагональная

Примечание. В работе 17 фазовая диаграмма системы W-C построена с учетом структурных данных работ 18–22, 34, часть которых позднее не подтвердилась; тригональная (пр. гр. $P\bar{3}1m$) фаза $\varepsilon\text{-WC}$, существование которой надежно установлено в работах 25–29, на фазовой диаграмме системы W-C (см. 17) не показана. Здесь и в табл. 2 фаза $\gamma\text{-WC}_{1-x}$ тождественна фазе $\gamma\text{-WC}_y$ ($y \equiv 1-x$).

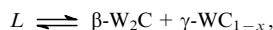
^a Данные 18, 21; ^b данные 19; ^c данные 18; ^d данные 19 для $\text{WC}_{0.41}$; ^e данные 19 для $\text{WC}_{0.50}$; ^f данные 25; ^g данные 21;

^h данные 43 для $\text{WC}_{1.0}$; ⁱ данные 22, 36; ^j данные 22; ^k данные 31 для $\text{WC}_{0.85}$.

карбидов вольфрама определена только на основе рентгенографических данных, являются не более чем предположениями. Особенно это относится к W_2C , в неметаллической подрешетке которого предполагается атомно-вакансионное упорядочение. Более достоверны и надежны результаты нейтронографического определения структуры нестехиометрических карбидов вольфрама.

Основное различие фазовых диаграмм системы $W-C$, предложенных в работах^{19–21}, с одной стороны, и в статье²² — с другой, состоит в определении положения и протяженности области гомогенности кубического карбида $\gamma-WC_{1-x}$. Авторы работ^{19–21} не имели достаточно экспериментальных данных для определения его положения на фазовой диаграмме, поэтому воспользовались аналогией с ранее изученной^{50,51} системой $Mo-C$: обнаружив фазу $\beta-MoC_{1-x}$ (Mo_3C_2 или $MoC_{0.67}$) с узкой областью гомогенности, они предположили, что в системе $W-C$ фаза WC_{1-x} имеет такой же стехиометрический состав W_3C_2 ($WC_{0.67}$) и такую же узкую область гомогенности.[§]

В то же время из работы²² следует, что область гомогенности кубического $\gamma-WC_{1-x}$ гораздо шире, чем приведенная в публикациях^{19–21}, и достигает состава $WC_{1.0}$, что согласуется с результатами более поздних работ (см.^{32,36–39}). Однако для кубического карбида стехиометрического состава $WC_{1.0}$ на фазовой диаграмме (см. рис. 1,б)²² температурный интервал существования отсутствует, а границы области существования фазы $\gamma-WC_{1-x}$ при $(1-x) \rightarrow 1$ таковы, что для состава $WC_{1.0}$ при понижении температуры всего лишь от 3058 до 3028 К должны происходить два последовательных превращения — сначала перитектическое, а затем перитектоидное. Это маловероятно. Более того, линия фазового равновесия 1–2–3 (см. рис. 1,б) в цитируемой работе проведена некорректно: из горизонтали, соответствующей инвариантному эвтектическому процессу



эта линия постепенно превращается в моновариантную кривую, что физически невозможно и неверно с позиций геометрической термодинамики. Изображенное фазовое равновесие было бы возможным, если бы точка 2 была сингулярной, т.е. точкой излома. Но это, в свою очередь, привело бы к сужению температурного интервала существования двухфазной области $L + \gamma-WC_{1-x}$ и смещению его нижней границы к более высокой температуре, что противоречит результатам ДТА и металлографического анализа, приведенным в работе²². Если кубический карбид стехиометрического состава $WC_{1.0}$ имеет хотя бы узкий температурный интервал устойчивости, а два последовательных фазовых превращения несколько смещены по составу друг относительно друга, то возможно устранение отмеченных неточностей и противоречий с полным учетом имеющихся экспериментальных результатов.

Фазовая диаграмма системы $W-C$, построенная в работе⁴⁴ с учетом наличия температурного интервала существования кубического карбида $WC_{1.0}$, экспериментальных данных^{18–22,32,36–39} и результатов новых исследований структуры и магнитной восприимчивости карбидов вольфрама, полученных нами, представлена на рис. 11. Видно, что в области температур 3058–2993 К вблизи состава $WC_{1.0}$

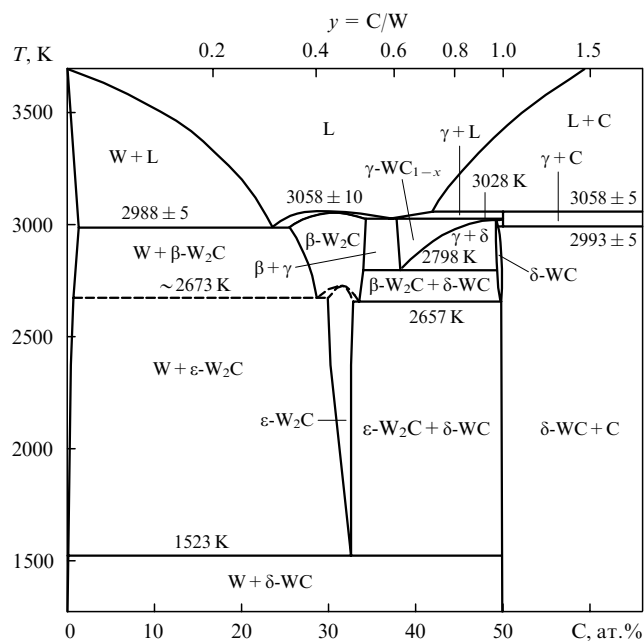
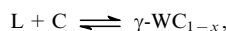
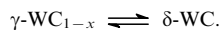


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы $W-C$ ($\gamma-WC_{1-x} \equiv \gamma-WC_y$) из работы⁴⁴ с изменениями в положении фазовых границ в области низшего карбида вольфрама W_2C с учетом нейтронографических данных^{25–29} (см. текст).

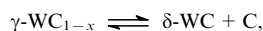
при понижении температуры сначала вследствие перитектического превращения из расплава выделяется кубический карбид вольфрама



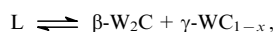
а затем кубический монокристалл трансформируется в гексагональный



Температура эвтектоидного распада



равная 2993 К (см. рис. 11), установлена по данным ДТА,²¹ полученным для образца, содержащего 51 ат. % углерода. Авторы статьи²¹ отнесли это значение к температуре эвтектики



но даже в соответствии с предложенным ими вариантом фазовой диаграммы карбид такого состава расположен за пределами области, где возможно подобное фазовое равновесие. Следовательно, данная температура не может быть температурой эвтектики. Хотя температурный интервал равновесного существования $\gamma-WC_{1-x}$, указанный на рис. 11, невелик, кубический карбид стехиометрического состава $WC_{1.0}$, по крайней мере, можно закалить из расплава, и это согласуется с результатами работ^{37,38}.

В фазовую диаграмму $W-C$, опубликованную в работе⁴⁴, внесены дополнительные изменения в положения фазовых границ в области низшего карбида вольфрама W_2C с учетом нейтронографических данных^{25–29} вместо фаз $\beta'-W_2C$ и $\beta''-W_2C$, существование которых экспериментально не подтверждено, показана фаза $\epsilon-W_2C$. Эти изменения отражены на рис. 11. Особые точки фазовой диаграммы данной системы при температуре выше 1300 К описаны в табл. 2.

[§] Не случайно работа¹⁹, в которой впервые опубликован представленный на рис. 1,а вариант фазовой диаграммы системы $W-C$, называется « $W-C$ System: supplemental information on the $Mo-C$ system» (Система $W-C$: дополнительные сведения по системе $Mo-C$).

Таблица 2. Особые точки фазовой диаграммы системы W–C (рис. 11) при температуре выше 1300 К (по данным работы ⁴⁴ с изменениями в области существования низшего карбида вольфрама W₂C).

Реакция	Состав фаз, участвующих в реакции, ат.% C			T, К	Тип реакции
$L \rightleftharpoons W$	0	0	—	3755 ± 5	Плавнение
$L \rightleftharpoons \beta\text{-W}_2\text{C}$	~30.6	~30.6	—	3058 ± 10	Конгруэнтное плавление
$L + C \rightleftharpoons \gamma\text{-WC}_{1-x}$	~42.0	100.0	50.0	3058 ± 5	Перитектика
$L \rightleftharpoons W + \beta\text{-W}_2\text{C}$	~23.5	~1.2	~25.5	2988 ± 5	Эвтектика
$L \rightleftharpoons \beta\text{-W}_2\text{C} + \gamma\text{-WC}_{1-x}$	~37.0	~34.3	~37.8	3028 ± 5	»
$\gamma\text{-WC}_{1-x} \rightleftharpoons \delta\text{-WC}$	~49.3	~49.3	—	3008 ± 5	Полиморфное превращение
$\gamma\text{-WC}_{1-x} \rightleftharpoons \delta\text{-WC} + C$	50.0	~49.8	100.0	2993 ± 5	Эвтектионный распад
$\gamma\text{-WC}_{1-x} \rightleftharpoons \beta\text{-W}_2\text{C} + \delta\text{-WC}$	~38.2	~34.0	~49.5	2798 ± 5	То же
$\beta\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons W + \varepsilon\text{-W}_2\text{C}$	~28.6	~0.7	~29.7	2673 ± 10	»
$\beta\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons \varepsilon\text{-W}_2\text{C}$	~31.6	~31.6	—	2728 ± 10	Превращение беспорядок – порядок
$\beta\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons \varepsilon\text{-W}_2\text{C} + \delta\text{-WC}$	~33.5	~32.8	~49.8	2657 ± 10	Эвтектионный распад
$\varepsilon\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons W + \delta\text{-WC}$	~32.6	0	50.0	1523 ± 5	То же

III. Фазовые равновесия в системе W–Co–C

Широкое применение высокопрочных твердых сплавов, образующихся в псевдобинарной системе WC–Co, обусловило изучение фазовых равновесий в тройной системе W–Co–C.

Сведения о фазах системы W–Co–C, полученные до 1952 г., обобщены в обзоре ⁵². Авторы провели новые дифракционное, металлографическое и ДТА-исследования этой системы, построили для нее проекцию поверхности ликвидуса и полное изотермическое сечение при 1673 К, а также

псевдобинарные c – T -диаграммы по сечениям C–Co₄₃W₅₇ и WC–Co, на которых показали стабильные и метастабильные фазовые равновесия. В работе ⁵³ изучено влияние содержания углерода на фазовые равновесия и структуру сплавов в псевдобинарном сечении WC_y–Co (при содержании 16 мас.% Co). Результаты металлографического и дифракционного исследований структуры кубических η -карбидов типа M₆C, образующихся в системе W–Co–C, рассмотрены в статье ⁵⁴. В частности, был обнаружен η -карбид Co₂W₄C, период кубической ячейки которого в зависимости от содержания углерода изменялся от 1.107 до 1.125 нм; построены

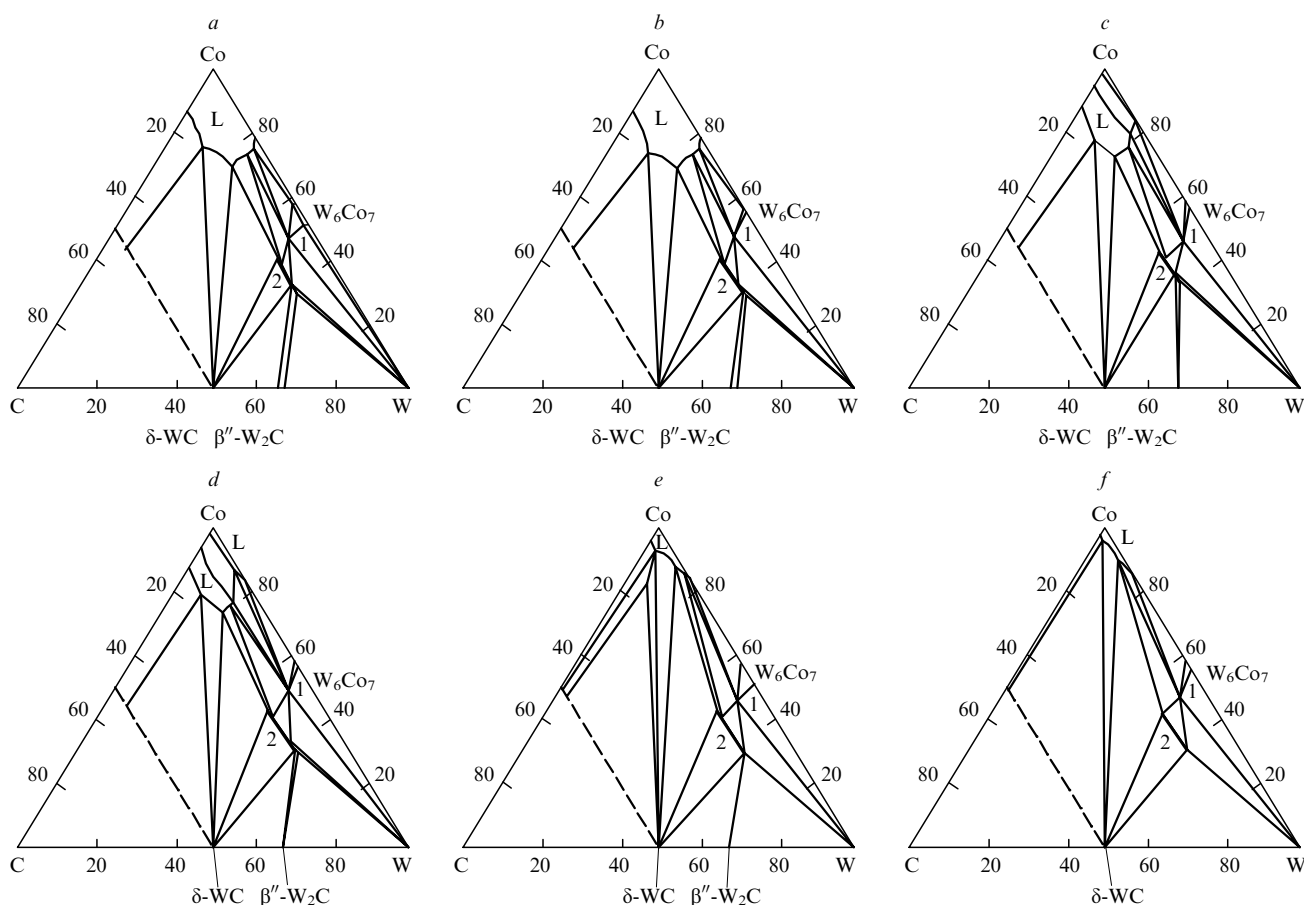


Рис. 12. Изотермические сечения тройной системы W–Co–C при температурах 2073 (a), 1773 (b), 1698 (c), 1673 (d), 1548 (e) и 1443 К (f).⁶³ Концентрации приведены в ат.%, положения тройных точек соответствуют результатам термодинамических расчетов;⁶⁰ 1 — Co₆W₆C_y, 2 — Co₃W₃C_y.

два полных изотермических сечения системы W–Co–C при температурах 1273 и 1673 К. Стабильность η -карбидов типа M_6C в системе W–Co–C изучена также в работе⁵⁵, в которой приведены изотермические сечения этой системы при 1373 и 1573 К. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе W–Co–C при 1423 К авторы работы⁵⁶ дополнили термодинамическими расчетами.

Результаты многих исследований показали, что в системе W–Co–C образуются несколько тройных соединений — кубические (пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (O_h^h)) η -карбиды Co_2W_4C (см.⁵⁴) и Co_4W_2C (см.⁵⁷) типа M_6C , а также два гексагональных (пр. гр. $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4)) карбиды: CoW_3C со структурой типа $Co_3W_9C_4$ (см.⁵⁸) и $Co_6W_{20}C_7$.⁵⁹ Заметим, что в структуре $Co_3W_9C_4$ имеются два типа междоузлий металлической подрешетки, в которых размещаются атомы углерода — в элементарной ячейке два атома углерода из восьми расположены в центрах тригональных призм, образованных шестью атомами вольфрама, а еще шесть атомов углерода находятся в центрах октаэдров из пяти атомов вольфрама и одного атома кобальта. Тщательное изучение указанных карбидов показало, что все они могут иметь заметный дефицит по углероду, т.е. являются нестехиометрическими, поэтому их состав следует записывать с учетом возможной нестехиометрии, а именно: $Co_2W_4C_x$, $Co_4W_2C_x$ и CoW_3C_x . Карбиды $Co_2W_4C_x$ и $Co_4W_2C_x$ часто объединяют в одну фазу $Co_3W_3C_x$. Легко понять, что фактически в этом случае речь идет о псевдобинарном твердом растворе между $Co_2W_4C_x$ и $Co_4W_2C_x$. При пониженном содержании углерода этой фазе переменного состава на тройной диаграмме соответствует карбид $\sim Co_6W_6C_x$.

Детальный обзор термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе W–Co–C с учетом результатов упомянутых исследований приведен в работе⁶⁰, причем автор провел расчеты по уточнению фазовых равновесий методом CALPHAD (см.⁶¹) с использованием приближений и моделей, которые были описаны в работе⁶². Серия изотермических сечений тройной системы W–Co–C при температурах 2073, 1773, 1698, 1673, 1548 и 1443 К, построенных на основе этих расчетов и приведенных в справочнике⁶³, представлена на рис. 12. На всех изотермических сечениях присутствуют карбид состава $\sim Co_6W_6C$ и твердый раствор $Co_3W_3C_x$ (в работе⁶⁰ они обозначены как $M_{12}C$ и M_6C соответственно). При температуре 1273 К на изотермическом сечении твердый раствор $Co_3W_3C_x$ отсутствует, но появляется η -карбид Co_2W_4C .⁶⁰ Как видно, тройные соединения образуются, если содержание углерода в сплаве меньше, чем содержание вольфрама. Заметим, что на изотермическом сечении системы W–Co–C при температуре 1273 К не учтено существование гексагональной интерметаллической фазы Co_3W , которая стабильна в области $T \leq 1350$ К, а при температуре ~ 1360 К распадается по перитектоидной реакции.

Разрез тройной системы W–Co–C по сечению WC–Co изображен на рис. 13. Это сечение содержит двух- и трехфазные области. Жидкая фаза в системе появляется при температуре 1560–1593 К. По данным работы⁶⁰, максимальная растворимость WC в твердом кобальте не превышает 6.7 мол.% (или 19.3 мас.%); при понижении температуры до 1270 К она не превышает 3 мол.% (~ 9 мас.%). В соответствии с более ранними данными (см. издание⁷, т. 1, стр. 262), максимальная растворимость WC в кобальте достигает 22 мас.%. Твердый раствор WC в кобальте, $Co(WC)$, образуется в результате диффузионного растворения и появляется, когда температура спекания системы WC–Co достигает 1420–1570 К. Часть кобальта, не вошедшая в состав твердого раствора, переходит в жидкую фазу, смачивающую карбидные зерна.

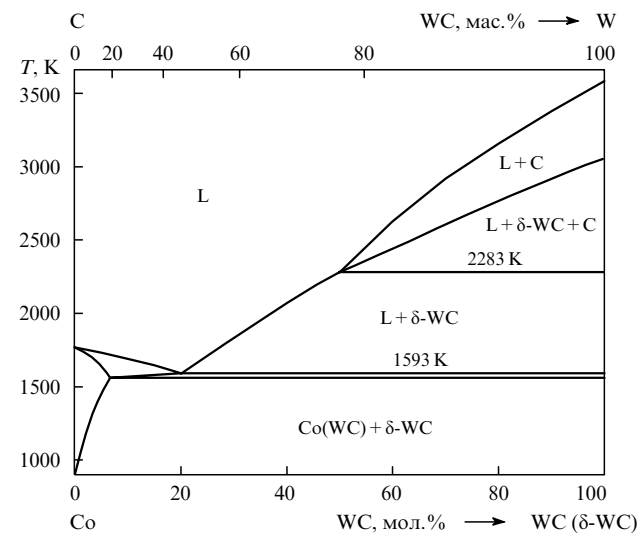


Рис. 13. Разрез тройной системы W–Co–C по сечению WC–Co.⁶⁰

IV. Электронное строение карбидов вольфрама

Расчеты зонной структуры гексагональных и кубических карбидов W_2C и WC выполнили авторы работ^{46, 64–68}. Электронная структура гексагонального WC рассчитана⁶⁴ самосогласованным методом присоединенных плоских волн (ППВ). Более корректное исследование зонной структуры объемного гексагонального карбида WC и его поверхности проведено самосогласованным линейным методом присоединенных плоских волн (ЛППВ).⁶⁵

Расчитанная кривая плотности электронных состояний гексагонального WC представлена на рис. 14, а. Уровень Ферми расположен вблизи минимума кривой, и плотность электронных состояний на этом уровне сравнительно невелика — примерно 0.34 эВ^{-1} ($\sim 4.6 \text{ Ry}^{-1}$) в расчете на элементарную ячейку. Поверхность Ферми гексагонального WC имеет вблизи точек K и L зоны Бриллюэна малые дырочные и электронные «карманы».⁶⁵

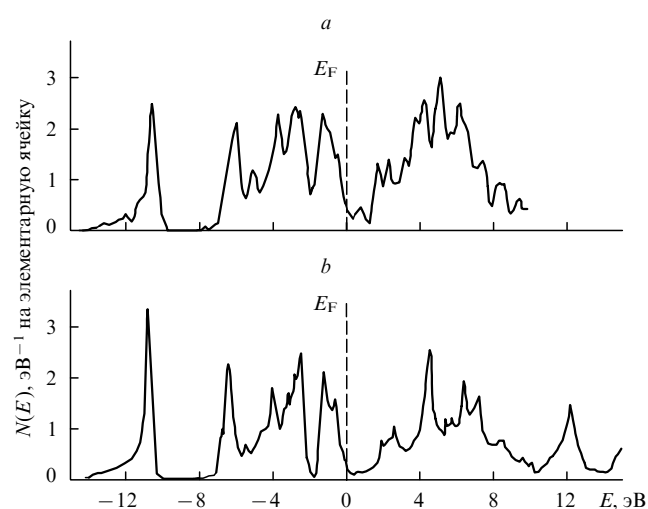


Рис. 14. Кривые полной плотности электронных состояний $N(E)$ для гексагонального (пр. гр. $P\bar{6}m2$) монокарбида вольфрама. а — расчет методом ЛППВ;⁶⁵ б — расчет псевдопотенциальным методом локальных орбиталей.⁴⁶

Авторы статьи⁴⁶ рассчитали электронную структуру гексагонального WC псевдопотенциальным методом локальных орбиталей. Полученная кривая плотности электронных состояний представлена на рис. 14, *b* (была рассчитана спиновая плотность состояний $N_{sp}(E)$; для удобства сравнения на рисунке вместо спиновой приведена электронная плотность состояний $N(E) = 2N_{sp}(E)$). Видно, что кривые плотности состояний гексагонального WC, полученные в работах^{46,65}, достаточно хорошо согласуются между собой: уровень Ферми расположен в явно выраженном минимуме плотности состояний, величина $N(E_F)$ равна $\sim 0.3 \text{ эВ}^{-1}$ в расчете на элементарную ячейку. По мнению авторов работ^{46,65}, высокая стабильность данного карбида обусловлена именно малой плотностью электронных состояний на уровне Ферми. Низкая температура перехода WC в сверхпроводящее состояние ($\sim 1.3 \text{ К}$ (см.⁶⁹)) также объяснена⁴⁶ малым значением $N(E_F)$.

В работе⁶⁶ линейным методом muffin-tin-орбиталей в приближении атомной сферы ЛМТО-ПАС вычислены плотности состояний не только для высшего гексагонального карбида вольфрама, но также для низшего гексагонального карбида и для кубического (со структурой типа *B1*) монокарбида WC (как показано выше, см. раздел II), к настоящему времени экспериментально обнаружен нестехиометрический кубический карбид WC_y с $y \leq 0.82$, хотя верхняя граница области гомогенности кубического карбида вольфрама доходит до $WC_{1.0}$. Рассчитанные кривые плотности состояний $N(E)$ представлены на рис. 15.

Кривые плотности электронных состояний $N(E)$ гексагонального WC, представленные на рис. 14 и 15, *a*, различаются прежде всего положением уровня Ферми. По расчету⁶⁶ для этого карбида уровень Ферми расположен в полосе, сформированной в основном 5d-состояниями вольфрама, и

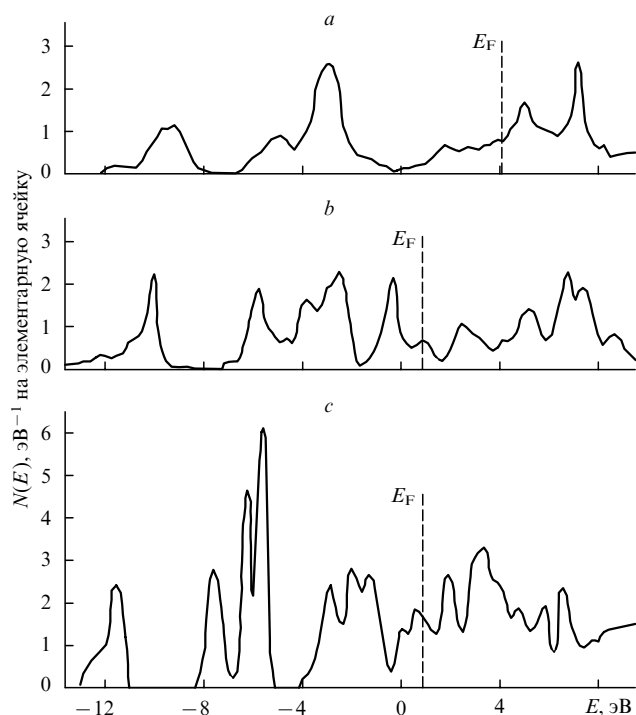


Рис. 15. Кривые плотности электронных состояний $N(E)$ карбидов вольфрама в приближении ЛМТО-ПАС.⁶⁶

a — гексагональный монокарбид WC (пр. гр. $P\bar{6}m2$), *b* — кубический монокарбид WC (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, структурный тип *B1*), *c* — низший гексагональный карбид W_2C (пр. гр. $P6_3/mmc$).

$N(E_F) = 0.78 \text{ эВ}^{-1}$ на элементарную ячейку (10.6 Ry^{-1}), т.е. почти вдвое больше, чем следует из расчетных данных публикаций^{46,65}. Отметим, что авторы работы⁶⁶ несколько позднее опубликовали статью⁶⁷, в которой для гексагонального WC привели другую кривую плотности состояний, более близкую к рассчитанным в работах^{46,65}, с другим положением уровня Ферми вблизи минимума $N(E)$ и меньшим значением $N(E_F)$.

Кривая плотности электронных состояний для кубического WC (рис. 15, *b*) в целом подобна кривым плотности состояний кубических карбидов других переходных металлов MC ($M = \text{Ti, Zr, Nb, Ta}$) и 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 полосу, сформированную в основном 5d(W)-состояниями с примесью 6s(W)-состояний. По сравнению с кривой $N(E)$ карбида TaC (ближайшего к WC типичного нестехиометрического карбида) полосы 2s(C) и 2p(C)–5d(W) кубического карбида вольфрама несколько уширены вследствие меньшего периода кристаллической решетки WC.

Зонная структура W_2C — промежуточная между зонными структурами металлического ОЦК-вольфрама и гексагонального WC. Основное различие кривых плотности состояний гексагонального W_2C (рис. 15, *c*) и гексагонального и кубического монокарбидов (см. рис. 15, *a, b*) состоит в том, что полосы W_2C более узкие, вследствие чего плотность состояний в гибридизованной валентно-связывающей и в металлической 5d(W)-полосах значительно больше, чем для монокарбидов WC. Плотность электронных состояний на уровне Ферми для W_2C также больше, чем для высших гексагонального и кубического WC: вычисленные⁶⁶ значения $N(E_F)$ гексагонального и кубического WC, а также низшего гексагонального карбида 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 Ry^{-1}).

С использованием результатов расчета зонной структуры для этих карбидов вычислены параметры решетки, модуль всестороннего сжатия B (другое общепринятое обозначение — K) и температура Дебая θ_D . Модуль упругости гексагонального WC равен 655 ГПа (6.55 Мбар), что значительно больше модуля упругости низшего карбида W_2C (490 ГПа).⁶⁶ Для гексагонального WC те же авторы приводят другое рассчитанное значение модуля упругости, равное 699 ГПа .⁶⁷ Эти величины B на $60\text{--}70\%$ больше значения 413 ГПа (4.13 Мбар), установленного для того же карбида в работе⁴⁶. Наименьший модуль всестороннего сжатия, равный 375 ГПа , получен⁶⁶ для кубического WC; рассчитанный для него период решетки a_{B1} равен 7.98 ат. ед. (0.422 нм). Малый модуль упругости данного карбида обусловлен его метастабильностью: энергия валентных электронов в кубическом WC на $\sim 12.2 \text{ эВ}$ ($\sim 0.9 \text{ Ry}$) выше, чем в гексагональном.^{5,66,68}

Выше отмечено, что измерения времен жизни позитронов позволили обнаружить вакансии в углеродной и металлической подрешетках облученного гексагонального карбида WC.⁴⁷ С учетом этого экспериментального результата была предпринята⁷⁰ попытка выявить влияние металлических и углеродных вакансий на зонную структуру WC. Расчет выполнен самосогласованным неэмпирическим полнопотенциальным методом ЛМТОПП. Для моделирования стехиометрического и дефектных карбидов использовали сверхъячейку, 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 ($W_{0.875}C$). Рассчитанная в работе⁷⁰ полная плотность электронных состояний

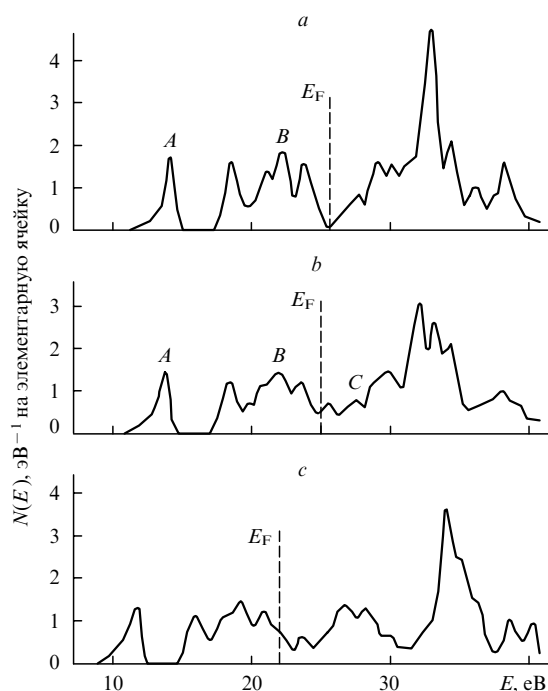


Рис. 16. Влияние вакансий на полную плотность электронных состояний $N(E)$ гексагонального карбида вольфрама по данным расчета ЛМТОПП.⁷⁰

a — стехиометрический карбид WC, *b* — карбид WC_{0.875} (W₈C₇) с углеродными вакансиями, *c* — карбид W_{0.875}C (W₇C₈) с вакансиями в подрешетке вольфрама.

карбидов вольфрама показана на рис. 16. В согласии с более ранними расчетами,^{46, 65–68} валентная зона гексагонального стехиометрического монокарбида состоит из двух подполос, разделенных запрещенной щелью. Нижняя подполоса *A* в основном сформирована состояниями 2s(C), а более высокоэнергетическая подполоса *B* образована состояниями 2p(C)–5d(W), т.е. является гибридной. Уровень Ферми ($E_F = 25.3$ эВ, $N(E_F) = 0.23$ эВ^{–1} на элементарную ячейку) расположен вблизи минимума кривой плотности состояний (рис. 16, *a*). Введение углеродной вакансии сопровождается появлением чуть выше уровня Ферми вакансионного пика *C*, ростом $N(E_F)$ до 0.61 эВ^{–1} на элементарную ячейку и формированием более тонкой структуры полосы *B* (рис. 16, *b*). Наличие вакансии в подрешетке вольфрама также приводит к появлению вблизи уровня Ферми небольшого вакансионного пика и увеличению $N(E_F)$ до 0.69 эВ^{–1} на элементарную ячейку (рис. 16, *c*). При введении как углеродной, так и металлической вакансий значение E_F уменьшается до 25.0 и 22.0 эВ соответственно. Распределение электронной плотности в сферах вольфрамовой и углеродной вакансий и заряды вакансий ($q_{\square C} = 0.67e$, $q_{\square W} = 0.51e$), рассчитанные в работе⁷⁰, качественно согласуются с временем жизни позитронов в этих вакансиях:⁴⁷ заряд углеродной вакансии больше, поэтому время жизни позитронов в ней меньше, чем в вакансии подрешетки вольфрама ($\tau_{\square C} = 136$ и $\tau_{\square W} = 175$ пс соответственно).

По результатам расчетов^{46, 64–68, 70}, зонная структура изученных карбидов вольфрама в основных чертах сходна: она включает три основных полосы — низкоэнергетическую 2s(C)-полосу, основную гибридную валентно-связывающую полосу 2p(C)–5d(W) и высокоэнергетическую полосу, сформированную в основном 5d-состояниями вольфрама.

V. Методы получения карбидов вольфрама и сплавов WC – Co с разным размером зерен

Поликристаллические карбиды металлов обычно синтезируют методами порошковой металлургии, подробно описанными в монографиях^{3, 4}. Различные способы их получения рассмотрены также в работах^{71–73}. Наиболее распространены методы, включающие синтез непосредственно из металла и углерода или из соединений, содержащих металл (например, оксид или хлорид металла) и углерод (например, углеводород или CO).

Обычный способ получения гексагонального карбида WC — нагрев вольфрамовой кислоты (H₂WO₄) или вольфрамата аммония ((NH₄)₂WO₄) в смеси водорода и метана при температуре 1020–1270 К. Если используют вольфрамовую кислоту, то металл полностью восстанавливается еще до начала карбидизации. Аналогично протекает карботермическое восстановление углеродом оксида WO₃ в инертной или восстановительной атмосфере. Карбид вольфрама, полученный карботермическим восстановлением, обычно содержит примесный кислород и оксикарбиды, поэтому для синтеза чистого вещества необходимо проводить его дополнительный вакуумный отжиг при температуре не ниже 1800 К.

Наиболее чистый гексагональный WC синтезируют путем твердофазного вакуумного спекания порошков металлического вольфрама и углерода (газовой сажи) при температуре не ниже 1400 К. Гексагональный карбид W₂C образуется при твердофазном вакуумном спекании порошков вольфрама и углерода при температуре 850–900 К. Однако такая низкая температура твердофазной карбидизации достигается только в присутствии водорода или газообразного углеводорода, причем в конечном продукте достаточно высоко содержание свободного углерода. В работе⁷⁴ описан синтез однофазного порошка WC с размером частиц 5–6 мкм из порошка металлического вольфрама в смеси водорода с метаном; при температуре 2300–2500 К и содержании в газовой смеси ≤ 2 об.% метана удалось получить WC с содержанием свободного углерода < 0.1 мас.%. Высокая температура (до ~ 2400 К) требуется и в том случае, если твердофазное спекание проводят в вакууме, хотя процесс карбидизации начинается при 1400 К.

Карбиды вольфрама можно получать также осаждением из газовой фазы при взаимодействии W(CO)₆ или хлорида вольфрама со смесью углеводорода и водорода, термическим разложением различных предшественников,⁷⁵ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механохимическим синтезом.⁷⁶ Так, авторы исследования⁷⁷ обрабатывали смесь углерода (сажи) и порошкообразного вольфрама с размером частиц до 10 мкм в эксцентриковой мельнице; в процессе размола среднее напряжение в зоне удара шара составляло 10⁸–10⁹ Па и количество механической энергии, поглощенной порошком во время размола, достигало 30 кДж·г^{–1}. В результате обработки смеси удалось получить низкий гексагональный карбид вольфрама. Описан⁷⁸ механосинтез карбидов из элементарных вольфрама и углерода в планетарной шаровой мельнице с применением инертной медной матрицы; по оценке авторов, средний размер образовавшихся частиц W₂C и WC не превышал 0.5 мкм.

Как отмечалось выше, гексагональный WC не самый твердый и тугоплавкий из карбидов — его температура плавления (~ 3060 К) ниже температур плавления TiC, ZrC, HfC, NbC и TaC, а твердость при 300 К (по разным данным от 18 до 22 ГПа) меньше твердости нестехиометрических карбидов TiC_y, ZrC_y, HfC_y, VC_y, NbC_y, TaC_y при той же температуре.^{3, 4} Однако твердость WC достаточно стабиль-

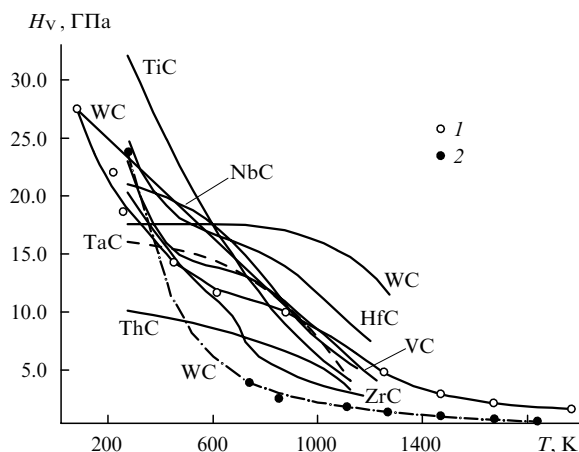


Рис. 17. Влияние температуры на твердость по Виккерсу гексагонального WC и карбидов переходных металлов.⁷⁹ Для сравнения приведены зависимости $H_V(T)$ монокарбида WC, полученные в работе⁸⁰ (1) и в работе⁸¹ (2) (см. текст).

на: при нагревании от 300 до 1300 К микротвердость H_V гексагонального WC уменьшается от ~ 18 до ~ 12 ГПа,⁷⁹ тогда как у карбидов других металлов в этих условиях H_V снижается от максимального значения до 3–8 ГПа (рис. 17). Повышение температуры от 300 до 1100 К сопровождается более заметным снижением твердости WC (примерно в 3 раза), но твердость других карбидов в том же температурном интервале снижается еще больше (примерно в 5 раз).⁸⁰ Резкое снижение твердости WC при повышении температуры следует из экспериментальных данных работы⁸¹, которые, впрочем, существенно отличаются от данных публикаций^{79, 80} (в этой же работе⁸¹ приведено меньшее по сравнению с другими литературными источниками значение твердости и для монокарбида ванадия при ~ 900 –1500 К). По-видимому, измеренная⁸¹ твердость WC сильно занижена. Отметим также, что WC имеет в полтора–два раза более высокий модуль упругости (~ 700 ГПа (см.⁸²)) и в полтора раза меньший коэффициент термического расширения ($(5-6) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ (см.⁸²)) по сравнению с другими карбидами.

Совокупность указанных свойств WC и их температурная стабильность при нагреве до 900–1000 К обусловили его применение в качестве основы износостойких твердых сплавов, использующихся для металлообработки и проведения бурильных работ. Непосредственное использование WC для этих целей невозможно из-за его хрупкости и способности к спеканию только при очень высокой температуре. Поэтому для практического применения данного карбида нужно обеспечить определенную вязкость материала без снижения его твердости. Это достигается при использовании вместе с WC металлической связки, которая обеспечивает пластичность композиционного материала и в то же время имеет достаточно высокие прочность, температуру плавления и ударную вязкость.

Выбор металла для связки ограничен рядом условий: он не должен быть карбидообразующим и в расплавленном состоянии должен хорошо смачивать модифицируемый карбид. Кроме того, необходимо, чтобы карбид и металл связки частично растворялись друг в друге. Это обеспечит их прочное сцепление. В случае WC отмеченным требованиям в наибольшей степени удовлетворяет кобальт, поэтому первые

твердые сплавы, нашедшие широкое промышленное применение, были получены в системе WC–Co.[†]

1. Твердые сплавы WC–Co

В соответствии с фазовой диаграммой тройной системы W–Co–C (см. рис. 12), при пониженном содержании углерода в ней возможно образование тройных соединений типа η -карбидов или твердого раствора $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}_y$ на основе η -карбидов $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ и $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$. При дальнейшем уменьшении содержания углерода в твердом растворе $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}_y$ на тройной диаграмме появляется карбид с примерным составом $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}_y$. Указанные тройные соединения и их твердые растворы имеют повышенную хрупкость, поэтому для получения твердых сплавов используют составы, расположенные в той области на сечении WC–Co, где образование тройных соединений исключено. В промышленных твердых сплавах WC–Co в зависимости от их назначения содержание кобальта варьируется от 4 до 18 мас. %.

Важнейшей традиционной операцией в технологии получения твердых сплавов является спекание изделия, спрессованного из порошковой смеси с добавкой пластификатора,^{83, 84} при 1600–1800 К. Во время спекания сплава WC–Co в нем образуется некоторое количество жидкой фазы — расплавленного кобальта. Краевой угол смачивания WC кобальтом равен нулю, т.е. расплавленный кобальт полностью смачивает зерна карбида вольфрама и частично их растворяет, при последующем охлаждении они кристаллизуются. В процессе спекания твердого сплава выделяют несколько температурных интервалов:

- при 470–670 К удаляется пластификатор;
- при 670–970 К восстанавливаются примесные оксиды вольфрама и кобальта;
- при 1050–1400 К происходит сварка отдельных карбидных зерен в местах их соприкосновения;
- при 1400–1570 К образуется твердый раствор карбида вольфрама в кобальте, происходит усадка изделия и весь кобальт переходит в жидкую фазу;
- при 1550–1670 К в результате перемещения карбидных зерен в жидкой фазе заканчивается уплотнение изделия;
- повышение температуры до 1770–1800 К сопровождается дополнительным растворением зерен WC в кобальте, с одной стороны, и ростом карбидных зерен вследствие перекристаллизации через жидкую фазу, — с другой; одновременно происходит полная дегазация сплава;
- после выдержки при максимальной температуре спекания в процессе охлаждения из жидкой фазы на поверхность карбидных зерен выпадает растворенный карбид вольфрама, что приводит к росту зерен.

В идеальном случае спеченный сплав WC–Co является двухфазным и содержит только зерна WC и металлическую связку между ними. В случае недостатка или избытка углерода сплав становится трехфазным и содержит дополнительно η -фазу $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}_y$ (при недостатке углерода) или включения графита (при избытке углерода). Включения

[†] Краткий анализ данных по созданию твердых сплавов на основе карбида вольфрама с использованием в качестве связки таких металлов, как Fe, Ni и Co, полученных в период с 1918 по 1923 гг. можно найти в обзоре¹⁵. Автор этого обзора К.Шрютер в 1925 г. получил в США патент на сплавы WC–M (M = Co, Ni, Fe) с приоритетом от 1923 г. В последующем аналогичные сплавы были разработаны в Швеции, Австрии и других странах. В нашей стране твердые сплавы на основе карбида вольфрама выпускали под названием «победит».

графита, а также наличие очень крупных (в несколько раз больше среднего размера) зерен WC существенно снижают долговечность сплавов.⁸⁵

Средний размер зерен карбидной фазы после спекания заметно увеличивается по сравнению с размером зерен в исходном порошке WC. Мелкозернистые сплавы обладают лучшими эксплуатационными свойствами, и использование для спекания мелкозернистой смеси позволяет получать сплавы более высокого качества. При прочих равных условиях размер зерен в сплаве уменьшается при снижении содержания кобальта вследствие уменьшения количества жидкой фазы и замедления роста зерен, обусловленного перекристаллизацией через жидкую фазу; размер зерен уменьшается также при пониженном содержании углерода, но это ведет к появлению хрупкой η -фазы. Замедление роста зерен карбидной фазы в сплавах WC–Co достигается при введении легирующих добавок других карбидов. Наиболее эффективным в этом плане является карбид ванадия: при его введении даже в количестве не более 0.3 мас.% средний размер зерен карбидной фазы в мелкозернистых сплавах составляет ~ 1 мкм. Для получения мелкозернистых твердых сплавов на стадии подготовки шихты применяют длительный (до 48 ч) размол порошков WC и Co в среде спирта.⁸⁶

В последние 20 лет активно разрабатывают методы получения различных веществ и материалов в нанокристаллическом состоянии. В таком состоянии размеры частиц (зерен, кристаллитов) не превышают 40 нм.^{87–90} Вещества, в которых размер частиц составляет 40–100 нм, называют субмикрокристаллическими.^{89–91} В монографиях^{87–90} детально описаны разнообразные методы получения нанокристаллических порошков и компактных наноматериалов, особенности их микроструктуры, методы аттестации наноматериалов, влияния размера частиц (зерен) на физические свойства веществ. Проявления наноразмерных эффектов в структуре и свойствах металлов, соединений и материалов проанализированы в обзорах^{92,93}.

2. Наноструктурированные твердые сплавы

Наиболее перспективный путь увеличения производства наноструктурированных сплавов с пониженной температурой спекания и повышенными (благодаря сверхмелкозернистой структуре) твердостью, прочностью и вязкостью разрушения (трещиностойкостью) — использование нано- и субмикрокристаллических карбидов в качестве компонентов этих сплавов.^{94,95} Уменьшение размера частиц WC даже в микрометровом диапазоне сопровождается заметным повышением износостойкости, а также ростом твердости, прочности на сжатие и на изгиб сплавов WC–Co (табл. 3, рис. 18).^{97,98} Единственное исключение — уменьшение прочности на изгиб сплавов WC–6 мас.% Co при уменьшении размера зерен (см. табл. 3). Результаты других работ указывают только на улучшение механических свойств при переходе от крупнозернистых к тонкозернистым сплавам WC–Co. Так, после спекания при 1690 К нанопорошков

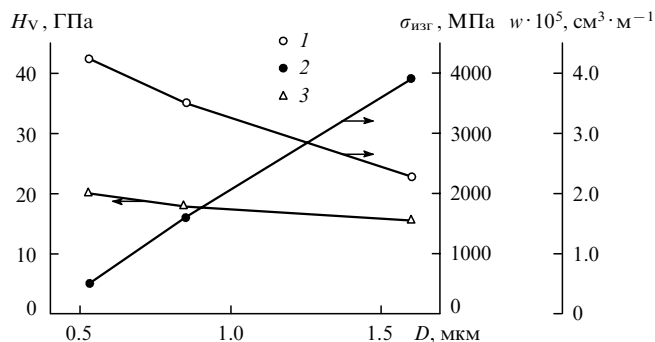


Рис. 18. Зависимости прочности на изгиб $\sigma_{изг}$ (1), скорости износа (износостойкости) w (2) и твердости H_v (3) от размера зерен D карбидной фазы твердых сплавов WC–6 мас.% Co.⁹⁸

WC–15 мас.% Co со средними размерами частиц 970, 490 и 30 нм твердость полученных сплавов со средним размерами зерен 1350, 950 и 620 нм составляла 13.8, 14.7 и 17.0 ГПа соответственно.⁹⁴ Твердый сплав WC–10 мас.% Co с ультратонкой структурой карбидной фазы (размер зерна WC меньше 0.5 мкм) имеет твердость 19.3 ГПа и прочность на изгиб 3890 МПа, тогда как эти величины для такого же сплава с размером зерен 0.5–1.0 мкм равны 17.8 ГПа и 3780 МПа.⁹⁹ Твердые сплавы WC–6 мас.% Co фирмы «Krupp Widia GmbH» со средними размерами зерна карбидной фазы 1.4–1.8, 0.8–0.9 и 0.5–0.6 мкм имеют прочность на изгиб 2000, 3000 и 3800 МПа, твердость 15.8, 18.0 и 20.4 ГПа, абразивную износостойкость 1.26, 2.08 и 2.78% соответственно. Аналогичное улучшение механических свойств с уменьшением размера зерна карбидной фазы установлено для твердых сплавов с большим (до 15 мас.%) содержанием кобальта. Прочностные характеристики обычных (с зернами микрометрового размера) твердых сплавов на основе WC обсуждены в монографии⁸⁵.

Одним из наиболее распространенных химических методов получения высокодисперсных порошков нитридов и карбидов является плазмохимический синтез.^{100,101} Основные условия получения высокодисперсных порошков этим методом — протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях плазмохимического синтеза наночастицы получают при быстром охлаждении потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы; благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц и подавляется их рост за счет слияния при столкновении. При плазмохимическом синтезе карбидов используют низкотемпературную (3000–8000 К) углеводородную и аргоновую плазму дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов; в качестве исходного сырья применяют элементы, а также их галогениды и другие соединения.⁸⁷ Характеристики получаемых порошков зави-

Таблица 3. Влияние размера зерен WC на некоторые свойства твердых сплавов WC–Co.⁹⁶

Состав сплава, мас.%	Размер зерна, мкм	Твердость по Роквеллу, HRA	Плотность, г·см ⁻³	Прочность на изгиб, МПа	Прочность на сжатие, МПа	Модуль упругости, ГПа	Относительная износостойкость, %
97WC–3Co	1–2	92.5–93.2	15.3	1590	5860	641	100
94WC–6Co	0.5–1.0	92.5–93.1	15.0	1790	5930	614	100
94WC–6Co	1–2	91.7–92.2	15.0	2000	5450	648	58
94WC–6Co	2–5	90.5–91.5	15.0	2210	5170	641	25
90WC–10Co	0.5–1.0	90.7–91.3	14.6	3100	5170	620	22
90WC–10Co	2–5	87.4–88.2	14.5	2760	4000	552	7

сят от используемого сырья, технологии синтеза и типа реактора. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами, имеют правильную форму и размеры от 10 до 100–200 нм (и более).

При плазмохимическом синтезе наблюдаются высокие скорости образования и конденсации соединений, производительность этого метода достаточно высока. Главные недостатки метода: широкое распределение частиц по размерам и, как следствие этого, наличие довольно крупных (до 1–5 мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке. К настоящему времени плазмохимическим методом получены высокодисперсные порошки карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама.^{87, 101–104} Например, в работе¹⁰⁴ сообщено о синтезе в аргоноводородной плазме из метана и гексафторида вольфрама субмикроструктурного порошка WC с удельной поверхностью $15 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и размером частиц не более 300 нм.[†]

Синтез тонкодисперсного порошка карбида вольфрама с использованием дугового плазмотрона описан в статье¹⁰⁵. В процессе плазмохимического синтеза получали состав системы W–C–O с определенным соотношением углерода и кислорода, а синтез собственно однофазного карбида проводили в трубчатой печи путем восстановления этого продукта водородом и CO. Удельная поверхность полученного WC составляла от 5–6 до $50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Для приготовления шихты WC–Co использовали порошок кобальта с удельной поверхностью $8–10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, полученный плазмохимическим восстановлением оксида. Спекание шихты проводили горячим прессованием при температуре 1370–1670 K и давлении 10–50 МПа. Размер зерен WC в образцах, спеченных в твердой фазе, составлял ~100 нм.

В публикации¹⁰⁶ описана конструкция электродугового плазмотрона, предназначенного для плазмохимического (водородная плазма с температурой 3000–4000 K) синтеза нанокристаллических порошков тугоплавких соединений, включая карбид вольфрама, с размером частиц от 10 до 100 нм.

В работах^{107, 108} рассмотрен низкотемпературный газофазный синтез нанопорошка WC. Первоначально авторы статьи¹⁰⁷ предложили двухстадийный процесс, включающий восстановление вольфрама (в виде нанопорошка) из солей вольфрамовой кислоты, т.е. восстановительное разложение предшественника, и последующую карбидизацию вольфрама в газовой смеси, содержащей CO. При проведении синтеза при 900–950 K получен порошок WC со средним размером частиц 8 нм, а при 600–800 K образовался метастабильный низший карбид W_2C с размером частиц 13–19 нм. В работе¹⁰⁸ описан более простой одностадийный способ синтеза нанокристаллического дисперсного карбида WC: газовую смесь H_2/CO (в молярном соотношении 2:1 или 1:1) пропускали через порошок вольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ или оксида WO_3 при температуре 800–1000 K, при этом происходило непосредственное образование нанокристаллического WC с размером частиц <10 нм. Важным параметром одностадийного синтеза является скорость нагрева, которая должна обеспечить баланс кинетики реакций восстановления и карбидизации. Скорость нагрева $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ близка к оптимальной, причем нагрев даже до 1000 K приводил лишь к небольшому укрупнению частиц WC по сравнению с нагревом до 800 K.

Путем механохимического синтеза в эксцентриковой мельнице из порошковой смеси вольфрама с размером частиц до 10 мкм и углерода получен гексагональный W_2C со средним размером частиц 10 нм.⁷⁷

Для сохранения положительного эффекта, достигаемого при использовании нанокристаллических порошков в твердых по исследованию сплавах, необходимо сохранить малый размер частиц WC при спекании. Авторами работ^{109–111} с использованием данных рентгеновской дифракции и магнитной восприимчивости изучена термическая стабильность нанопорошка WC, полученного плазмохимическим методом из WO_3 и пропана при температуре ~3300–3800 K в водородной плазме с дополнительным отжигом в атмосфере аргона при 1100–1300 K; средний размер частиц нанопорошка составлял 50–55 нм. Исследования показали, что частицы такого порошка сохраняют стабильный размер при отжиге в интервале температур от 300 до 1200 K, а релаксация микронапряжений в них начинается при ~600 K и заканчивается при ~900 K.

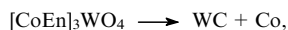
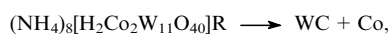
Тонкозернистая структура твердых сплавов WC–Co, полученных из нанопорошков WC, определяется не только малым размером частиц шихты, но и тем, как протекает процесс спекания. При образовании жидкой фазы в расплав переходят сначала самые мелкие наночастицы, а наночастицы среднего размера и более крупные сохраняются. Поскольку большинство наночастиц имеет средний размер, то число центров кристаллизации в сплаве будет достаточно велико. При рекристаллизации на поверхность нерастворившихся частиц WC из расплава осаждается карбид вольфрама. Вследствие избыточной поверхностной энергии частиц слой осажденного карбида вольфрама на малых частицах становится толще, чем на крупных. В результате размеры частиц карбидной фазы выравниваются. В обычном твердом сплаве число центров кристаллизации существенно меньше, чем в сплаве, полученном из нанопорошка WC, поэтому нанокристаллический сплав будет иметь более тонкозернистую и равномерную микроструктуру по сравнению с обычным. Однако следует иметь в виду, что рост зерен в нанокристаллических композициях WC–Co может происходить при температуре ~1070 K,¹¹² т.е. ниже температуры эвтектики системы W–Co–C, равной ~1600 K (в работе¹¹² изучены нанопорошки WC–15 мас.% Co со средним размером частиц 30 нм; жидкая фаза во время их спекания появлялась при ~1420 K). Это означает, что в процессе жидкофазного спекания нанопорошков WC–Co первоначальный и наибольший рост зерен карбидной фазы происходит в области температур твердофазного спекания, а последующее жидкофазное спекание ведет только к укрупнению зерен WC.¹¹³

Заметим также, что для получения наиболее плотных (беспористых) сплавов шихта не должна быть монодисперсной, так как очевидно, что весь объем образца нельзя заполнить без пустот частицами одинакового размера. Более плотная упаковка реализуется благодаря наличию в шихте частиц разного размера; при этом мелкие частицы заполняют пустоты между более крупными. Исследование трехмерной упаковки сферических частиц показало,¹¹⁴ что весьма высокая степень заполнения пространства (~0.9) достигается при их бимодальном распределении по размеру, когда наряду с частицами среднего размера (D), доля которых среди всех частиц максимальна, имеется большое число частиц с диаметром ~0.1 D . Иначе говоря, кривая распределения частиц по размеру должна иметь два максимума — первый (большой) соответствует частицам среднего размера D , а второй — частицам с размером ~0.1 D .

Анализ литературных данных показал, что нанокристаллический или субмикроструктурный карбид вольфрама можно синтезировать разными способами. Однако для производства наноструктурированных твердых сплавов

[†] Заметим, что WC имеет плотность $\rho = 15.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, поэтому средний размер (диаметр) частицы порошка с удельной поверхностью $S_{\text{sp}} = 15 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ должен составлять $D = 6/\rho S_{\text{sp}} \approx 30 \text{ нм}$, т.е. в 10 раз меньше, чем сообщено в работе¹⁰⁴.

WC–Co лучше использовать в наноразмерном состоянии не один карбид вольфрама, а всю композиционную смесь WC и Co. Такую смесь можно получить термическим разложением различных предшественников.⁷⁵ В частности, при нагреве возможны следующие схемы реакций разложения, сопровождающиеся образованием WC и металлического кобальта:



где R, En — соответственно алкил и этилендиамин.

Современные технологии получения нанокompозитных смесей WC–Co включают несколько последовательных операций: осаждение из коллоидных растворов, криогенное распыление и сушку, карботермическое восстановление. Так, эффективный способ получения нанокристаллических композиций карбида вольфрама и кобальта для изготовления твердых сплавов основан на соосаждении предшественников WC и Co из коллоидных растворов.^{115, 116} В соответствии с этим методом коллоидные растворы солей вольфрама и кобальта (например, $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) высушивают путем распыления, затем полученный порошок подвергают низкотемпературному карботермическому восстановлению во взвешенном слое, благодаря чему сохраняется его высокая дисперсность. Данная технология запатентована¹¹⁷ под названием «Spray Conversion Process (SCP)». Поскольку синтез начинается в растворе, то перемешивание компонентов (W и Co) осуществляется на молекулярном уровне; в результате получается аморфный карбидизированный порошок.

Для торможения роста зерен и снижения растворимости WC в кобальте в смесь добавляют до 1 мас.% нестехиометрического карбида ванадия. Сплав, полученный из этой нанокристаллической композиции, отличается оптимальной комбинацией высокой твердости и большой прочности: его твердость по Виккерсу достигала 21.5 ГПа, тогда как максимальная твердость сплава того же состава, полученного из обычного порошка WC, не превышала 19.5 ГПа.^{115–118} Повышение твердости и уменьшение размера зерен WC коррелируют с увеличением содержания карбида ванадия в сплаве. Распределение зерен по размеру в спеченных образцах сплава WC–6 мас.% Co из нанокompозитной смеси с

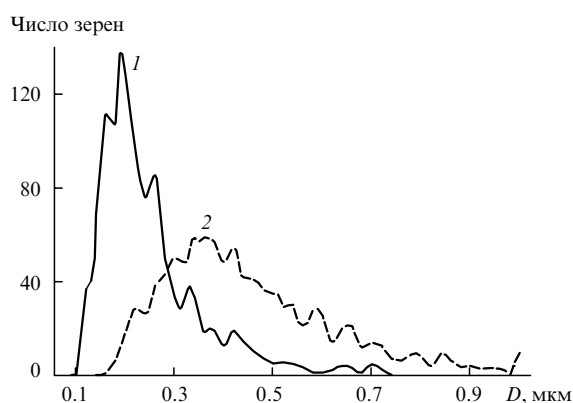


Рис. 19. Распределение зерен по размерам в образцах сплава WC–6 мас.% Co.¹¹⁹

1 — сплав, спеченный из нанокompозитной смеси WC, Co и 0.83 мас.% VC, полученной соосаждением из коллоидного раствора с последующей сушкой и карботермическим восстановлением; образец содержал 1000 зерен; 2 — обычный мелкозернистый сплав WC–6 мас.% Co с 0.32 мас.% VC; изученный образец содержал 948 зерен.

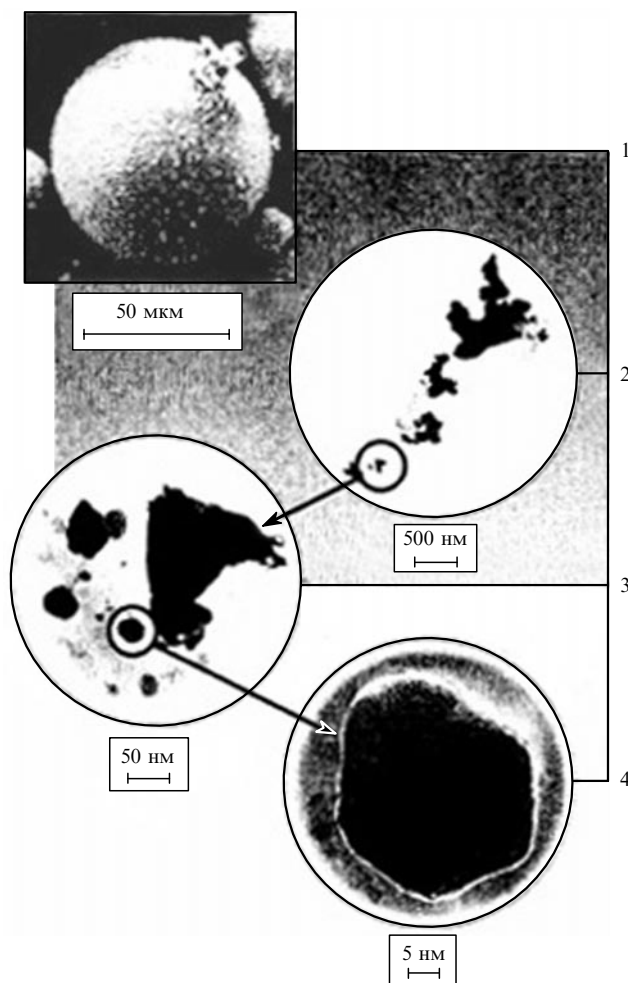


Рис. 20. Распределение зерен WC в больших частицах аморфной нанокompозитной смеси WC–6 мас.% Co с 0.83 мас.% VC, полученной осаждением из коллоидного раствора с последующей сушкой и карботермическим восстановлением.^{119, 120}

1 — частица композитного порошка WC–Co размером 75 мкм, 2 — фрагменты частицы после размолва порошка, 3 — поликристаллический кластер из зерен WC в кобальтовой матрице, 4 — зерно WC размером 30 нм.

0.83 мас.% карбида ванадия, которая получена описанным выше методом осаждения, и в спеченных образцах обычного сплава WC–6 мас.% Co с 0.32 мас.% VC иллюстрирует рис. 19. Как видно, средний размер зерен WC в сплаве, полученном из аморфного нанокompозитного порошка, равен 250 нм, а в обычном сплаве размер зерен почти в два раза больше (450 нм).

В работах^{119, 120} показано, что каждая нанокompозитная частица WC–Co, имеющая размер ~ 75 мкм, состоит из нескольких миллионов нанокристаллических зерен WC размером < 50 нм, распределенных в матрице кобальта (рис. 20). Спеканием нанокompозитной смеси карбида вольфрама с 6.8 мас.% Co и 1 мас.% карбида ванадия были получены сплавы, в которых 60% зерен WC имели размер < 250 нм, а 20% — < 170 нм. Еще более тонкозернистая структура была у сплава, содержащего помимо карбида вольфрама 9.4 мас.% Co, 0.8 мас.% Cr_3C_2 , а также 0.4 мас.% VC. После спекания при 1670 К в этом сплаве 60% зерен карбида вольфрама имели размер < 140 нм и 20% — < 80 нм. Сравнение наносплава и обычного поликри-

сталлического сплава с одинаковой твердостью показало,¹²⁰ что трещиностойкость наносплава в 1.2–1.4 раза выше, чем обычного крупнозернистого сплава.

Описанный нанокристаллический композитный порошок WC–Co с размером карбидных зерен 20–40 нм выпускается в США в промышленных объемах под маркой NANO-CARB™. Для нанесения защитных покрытий методом термического напыления используют нанокompозитный мультимодальный (содержащий карбидные зерна нескольких фракций — от 8 до 50 нм) порошок WC–Co марки NANOMYTE™.

В работе¹²¹ описан способ получения однофазного нанокристаллического порошка WC путем размла вольфрама и углерода в шаровой мельнице при комнатной температуре в течение $2.95 \cdot 10^5$ с; увеличение времени размла до $4.32 \cdot 10^5$ с позволило получить нанопорошок со средним размером частиц < 5 нм. К нанопорошку WC добавляли различное количество кобальта и проводили дальнейший размол в течение $2.6 \cdot 10^5$ с. В результате была получена нанокompозитная смесь WC–Co с разным содержанием кобальта, частицы которой имели средний размер < 5 нм и представляли собой карбид WC, покрытый слоем кобальта. Путем прессования и горячего спекания был получен сплав со средним размером зерен карбидной фазы ~ 100 нм. Твердость и модуль упругости сплавов, содержащих от 5 до 12 мас.% Co, менялись в интервалах 20–12 и 740–580 ГПа соответственно.

Выше отмечено, что при спекании нанопорошков WC–Co первоначальный и наиболее интенсивный рост зерен карбидной фазы происходит в области температур твердофазного спекания. Для снижения скорости роста зерен в этой области предложено¹²² получать наноструктурированные твердые сплавы WC–Co с помощью электрического разряда. В этом случае стадия компактирования нанопорошковой смеси совмещается с ее быстрым спеканием и последующим охлаждением спеченного образца. При использовании этого метода скорости нагрева и охлаждения достаточно высоки, чтобы избежать спекания в твердой фазе и предотвратить рост зерен при охлаждении. В работе¹²² для получения твердого сплава использовали нанопорошок карбида вольфрама с 10 мас.% Co, полученный по технологии SCP (см.^{115–117}), со средним размером областей когерентного рассеяния 50 нм (по данным метода рентгеновской дифракции) или со средним размером частиц 200 нм (по данным сканирующей электронной микроскопии). Давление прессования достигало 300 МПа. При прохождении импульса тока через образец массой 2.5 г в течение нескольких микросекунд в нем выделялась энергия ($3 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$), что приводило к спеканию образца. В результате был получен твердый сплав с плотностью 95% от теоретической, содержащий только WC и ГЦК твердый раствор карбида вольфрама в кобальте. Средний размер зерен карбидной фазы в полученном сплаве, по данным метода электронной микроскопии, составлял 120 нм, а измеренный модуль упругости был равен 550 ГПа.¹²²

По результатам исследования¹²³ твердый сплав WC–Co, полученный из нанопорошка карбида вольфрама с размером частиц 30–50 нм, имеет более однородную мелкозернистую структуру и более высокие твердость и прочность, чем обычный твердый сплав того же состава. Отмечено, что введение в шихту стандартного сплава WC–Co наряду с крупнозернистым (1–4 мкм) карбидом WC от 3 до 5 мас.% нанопорошка карбида вольфрама приводит к уменьшению разброса значений твердости и прочности, т.е. стабилизирует свойства твердого сплава.

Почти идеальный вариант механохимического синтеза, совмещенного с получением нанокompозитной смеси, описан в работе¹²⁴. В заполненной аргоном шаровой мельнице в

течение 100 ч размалывали смесь крупнозернистых (~ 75 мкм) порошков вольфрама, графита и кобальта; в результате была получена нанокompозитная смесь WC–Co из зерен кобальта и карбида вольфрама со средним размером 11–12 нм. В твердом сплаве, полученном холодным прессованием и последующим спеканием этой смеси при 1310 К, большинство зерен WC имело размер < 200 нм, т.е. в несколько раз меньше, чем в обычных сплавах того же состава. Спеченные образцы твердого сплава имели твердость ~ 18 ГПа и относительную плотность, равную 80% от теоретической. Возможность спекания нанокompозитной порошковой смеси WC–Co при более низкой температуре, чем крупнозернистой смеси, обусловлена меньшей температурой плавления нанокристаллического кобальта по сравнению с температурой плавления крупнозернистого кобальта.

С учетом того что даже небольшое количество нестехиометрического карбида ванадия замедляет рост зерен карбидной фазы при спекании, в работе¹²⁵ предложено получать порошковые смеси $V_8C_7 + WC$ на первом этапе синтеза сплавов WC–VC–Co. Путем совместного размла порошков WC и V_8C_7 с добавкой 0.5 мас.% Co в течение 48 ч с последующим трехчасовым выдерживанием при 1470 К для образования смешанного карбида (V, W)C получена шихта со средним размером частиц 1.4 мкм. Был проведен также

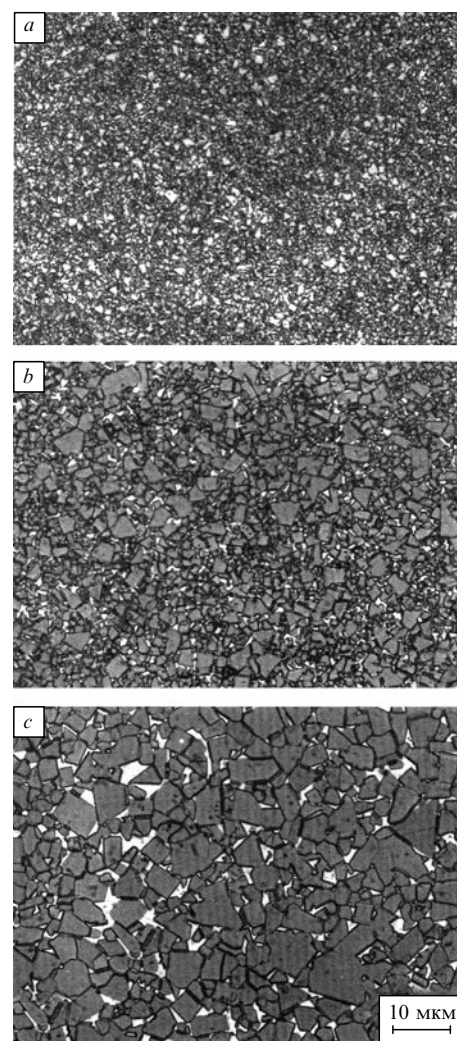


Рис. 21. Типичная микроструктура твердых сплавов WC–6 мас.% Co со средним размером зерен карбидной фазы 0.6 (a), 1.4 (b) и 3.6 мкм (c).¹²⁸

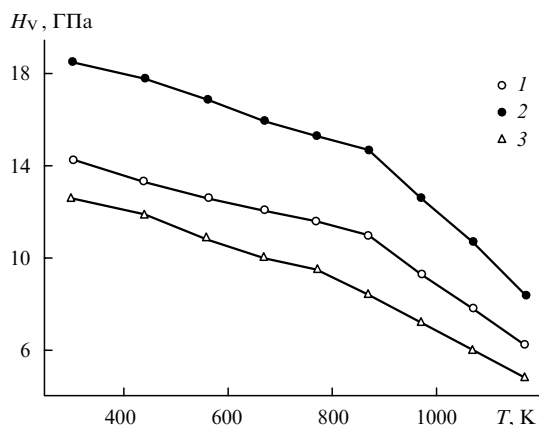


Рис. 22. Влияние температуры на твердость по Виккерсу сплавов WC–6 мас.% Co со средним размером зерен карбидной фазы 1.4 (1), 0.6 (2) и 3.6 мкм (3).¹²⁸ Измерения выполнены с нагрузкой 6 кг.

совместный размол оксида ванадия, карбида вольфрама и углерода с последующей карбидизацией смеси при температуре ~ 1470 К в атмосфере H_2/Ag . В этом случае получался порошок со средним размером частиц 1.8 мкм.

Методы получения, структура и механические свойства тонкодисперсных твердых сплавов на основе карбида вольфрама кратко рассмотрены в обзоре¹²⁶. Исследования микроструктуры, твердости и вязкости разрушения обычных и наноструктурированных твердых сплавов WC–Co показали,¹²⁷ что с уменьшением толщины металлической связи твердость растет. Также отмечено, что измерения твердости при малых нагрузках или наноиндентором завышают ее значение на ~ 2 ГПа. Влияние микроструктуры и размера зерен сплавов WC–6 мас.% Co на их твердость в интервале температур от 80 до 1170 К изучено в работе¹²⁸. Исследованные сплавы имели микроструктуру, типичную для обычных твердых сплавов WC–Co (рис. 21). Изменение твердости H_V сплавов со средними размерами зерен 0.6, 1.4 и 3.6 мкм в зависимости от температуры иллюстрирует рис. 22. Видно, что сплавы с тонкозернистой структурой во всей области температур более твердые.

В последнее время нанопорошки системы WC–Co стали применять для получения нанокомпозитов, содержащих алмазную фазу.^{129, 130} В работе¹²⁹ нанопорошок WC–15 мас.% Co со средним размером частиц карбида вольфрама ~ 100 нм был спрессован в образцы диаметром 8 мм под давлением 100 и 300 МПа. Образцы сначала нагревали до 1170 К в атмосфере водорода для удаления оксидной пленки, а затем спекали в вакууме при температуре 1270–1470 К с 30-минутной выдержкой при максимальной температуре спекания. Варьируя длительность спекания при наименьшей используемой температуре, можно было регулировать размер и расположение пор в образце. Затем образцы в течение 3 ч выдерживали при 1170 К в потоке газовой смеси $H_2 + CH_4$ для инфильтрации газа в поры, после чего подвергали их одновременному воздействию высоких температуры и давления для восстановления метана до углерода и превращения углерода (графита) в алмазную фазу. В результате удалось получить сверхтвердый нанокомпозитный материал, содержащий, по мнению авторов работы¹²⁹, ~ 45 об.% алмазной фазы. По-видимому, содержание алмазной фазы в полученном нанокомпозите сильно завышено.

В работе¹³⁰ предложен несколько измененный способ получения нанокомпозитов WC–Co–алмаз. В качестве

исходной использовали порошковую смесь WC с 15 мас.% Co; средний размер частиц WC составлял 100 нм. Образцы, спрессованные под давлением 200 МПа, нагревали до 870 К в атмосфере водорода для удаления оксидной пленки и затем спекали в вакууме при температуре 1370 К в течение 30 мин. Полученные пористые образцы с относительной плотностью 70% подвергали электрохимическому травлению в водном растворе $NaC_4H_5O_6$. После травления образцы промывали водой, высушивали и затем насыщали газовой смесью $H_2 + CH_4$, содержащей 15% метана. Инфильтрация газа в поры осуществлялась при температуре 1170 К в течение 4 ч. Далее образцы подвергали действию гидростатического давления 8 ГПа при температуре 1770 К для каталитического разложения метана по реакции

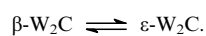


осаждения углерода на стенки пор и перехода углерода из фазы графита в фазу алмаза, а также для уплотнения образцов. Твердость образцов вблизи их краев достигала 32 ± 3 ГПа, тогда как твердость внутренних областей была в пять раз меньше.

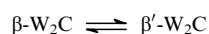
Таким образом, в настоящее время существуют различные способы синтеза нано- или субмикроструктурированного карбида вольфрама, композитных нанопорошков WC–Co и наноструктурированных твердых сплавов WC–Co. Имеющиеся данные показывают (см. табл. 3, рис. 18), что уменьшение размера карбидных зерен в твердых сплавах WC–Co сопровождается заметным повышением стойкости к абразивному износу (в 2–3 раза). Действительно, при сверлении штампованных электронных плат сверла из ультрадисперсных твердых сплавов оказываются в 2–3 раза более стойкими, чем сверла из стандартных сплавов.¹²⁶ Поэтому твердые сплавы с ультрадисперсной и нанокристаллической структурой, сочетающие повышенные стойкость к износу, прочность и вязкость разрушения, целесообразно применять там, где требуется большая износостойкость. Заметим, однако, что такой же по величине и даже больший эффект повышения износостойкости обычных твердых сплавов достигается при нанесении на них износостойких покрытий.¹³¹ Это нужно учитывать при определении экономической целесообразности применения наноструктурированных твердых сплавов.

VI. Заключение

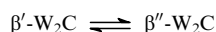
Среди всех карбидов переходных металлов IV–VI групп гексагональный монокарбид вольфрама наиболее востребован. Первоначально в системе W–C были найдены только два гексагональных карбида W_2C_y (β - W_2C) и WC (δ -WC), которые, несмотря на одинаковую симметрию, существенно различны: низший карбид W_2C_y обладает заметной областью гомогенности $WC_{0.34}$ – $WC_{0.50}$, а гексагональный монокарбид δ -WC может иметь только стехиометрический состав и не содержит вакансий в углеродной подрешетке. Нестехиометрия неупорядоченного низшего карбида W_2C_y , равновесного от 2700 К вплоть до температуры плавления, является предпосылкой его атомно-вакансионного упорядочения при пониженной температуре. Судя по нейтронографическим данным, в карбиде β - W_2C при понижении температуры происходит превращение беспорядок – порядок



Более ранние представления о двух последовательных превращениях — беспорядок – порядок с образованием орторомбической фазы β' - W_2C типа PbO_2

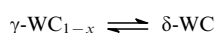


и порядок–порядок с образованием тригональной фазы $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ типа $C6$



не подтверждены нейтронографическими исследованиями структуры W_2C .

Особенность низшего карбида вольфрама заключается в том, что при 1523 К он испытывает эвтектидный распад на вольфрам и $\delta\text{-WC}$ и уже не существует при более низкой температуре. В 1960-х годах в системе $\text{W}-\text{C}$ было обнаружено еще одно соединение с высокой нестехиометрией по углероду — кубический карбид $\gamma\text{-WC}_{1-x}$. Область равновесного существования этого карбида очень широка по составу (от $\text{WC}_{0.58-0.59}$ до $\text{WC}_{1.00}$) и очень узка по температуре (от ~ 3060 до $\sim 2990-3020$ К), но с помощью закалки от высокой температуры он сохраняется в метастабильно устойчивом состоянии при 300 К. Температура равновесного превращения



равна 3000–3010 К, но температура неравновесного перехода закаленного кубического карбида $\gamma\text{-WC}_{1-x}$ в гексагональный $\delta\text{-WC}$, происходящего при нагреве, до сих пор не определена.

Важен прикладной аспект изучения системы $\text{W}-\text{C}$, так как карбид вольфрама используют в производстве твердых сплавов для металлообработки и бурения. Традиционной основой таких сплавов является гексагональный стехиометрический карбид WC ($\delta\text{-WC}$); попыток применить для создания твердых сплавов кубический карбид $\gamma\text{-WC}_{1.0}$ стехиометрического состава или нестехиометрический кубический карбид $\gamma\text{-WC}_{1-x}$ до сих пор не было предпринято. Кубическую структуру карбида вольфрама, по-видимому, можно стабилизировать добавками других кубических карбидов, например VC_y . Использование кубического карбида вольфрама с добавкой VC_y как основы твердых сплавов обеспечит и термическую стабильность карбидной фазы, и тонкозернистую микроструктуру сплава.

Другое направление в использовании карбида вольфрама, интенсивно развиваемое в последние 20 лет, связано с наноструктурированными твердыми сплавами. В системах $\text{W}-\text{C}$ и $\text{W}-\text{C}-\text{Co}$ удалось получить наноструктурированные карбиды или нанокомпозиты типа $\text{WC}-\text{Co}$ и $\text{WC}-\text{Co}-\text{алмаз}$. Их получение стало возможным благодаря использованию новых, как правило, комбинированных методов синтеза и нетрадиционных технологий — таких, как соосаждение вольфрама и кобальта из коллоидных растворов, термическое разложение предшественников, плазмохимическое восстановление, механосинтез и др. Размер частиц нанокомпозитов может быть весьма мал (10–40 нм), однако проблема сохранения малого размера частиц при спекании твердого сплава полностью не решена. Тем не менее в наиболее тонкозернистых твердых сплавах удалось получить микроструктуры со средним размером зерен карбидной фазы 100–250 нм, что обеспечивает заметное повышение твердости, износостойкости и других эксплуатационных характеристик сплавов. Введение небольших добавок карбида ванадия способствует сохранению малого размера зерен в наноструктурированных твердых сплавах.

В целом изучение карбидов вольфрама и связанных с ними фазовых равновесий как в системе $\text{W}-\text{C}$, так и в более сложных системах, содержащих карбиды вольфрама, способствует развитию фундаментальных знаний о природе тугоплавких соединений переходных металлов и служит основой для их дальнейшего широкого использования.

Работа написана при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32047а).

Литература

1. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях*. Наука, Москва, 1988
2. А.И.Гусев. *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений*. Наука, Москва, 1991
3. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2001
4. A.I.Gusev, A.A.Rempel, A.J.Magerl. *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*. Springer, Berlin; Heidelberg; New York; London, 2001
5. А.Л.Ивановский, В.П.Жуков, В.А.Губанов. *Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов*. Наука, Москва, 1990
6. В.Н.Липатников, А.И.Гусев. *Упорядочение в карбидах титана и ванадия*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2000
7. Х.Дж.Гольдшмидт. *Сплавы внедрения. Т. 1, 2*. Мир, Москва, 1971
8. Р.Б.Котельников, С.Н.Башлыков, З.Г.Галиакбаров, А.И.Каштанов. *Особо тугоплавкие элементы и соединения*. Металлургия, Москва, 1969
9. E.K.Storms. *The Refractory Carbides*. Academic Press, New York; London, 1967
10. L.E.Toth. *Transition Metal Carbides and Nitrides*. Academic Press, New York; London, 1971
11. Р.А.Андреевский, А.Г.Ланин, Г.А.Рымашевский. *Прочность тугоплавких соединений*. Металлургия, Москва, 1974
12. H.Holleck. *Binäre und Ternäre Carbide- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle*. Gebrüder Borntraeger, Berlin; Stuttgart, 1984
13. H.Moissan. *Compt. Rend.*, **116**, 1225 (1893)
14. H.Moissan. *Compt. Rend.*, **125**, 839 (1897)
15. K.Schrüter. *Iron Age*, **133**, 27 (1934)
16. In *Binary Alloy Phase Diagrams. Vol. 1*. (Eds T.B.Massalski, J.L.Murray, L.H.Bennet, H.Baker, L.Kasprzak). ASM Intern. Publ., Metals Park, Ohio, 1987. P. 599
17. In *Binary Alloy Phase Diagrams. Vol. 1*. (Eds T.B.Massalski, P.R.Subramanian, H.Okamoto, L.Kasprzak). (2nd Edition). ASM Intern. Publ., Metals Park, Ohio, 1990. P. 895
18. E.Rudy, S.Windisch. *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 272 (1967)
19. E.Rudy, S.Windisch, J.R.Hoffman. In *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems. Pt. I. Vol. VI. Tech. Doc. Report AFML-TR-65-2. Metals and Ceramics Division*. Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA, 1966. P. 1
20. E.Rudy. *Compendium of Phase Diagram Data. Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems. Pt. V. Final Tech. Report AFML TR-65-2. Metals and Ceramics Division*. Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA, 1969. P. 735
21. E.Rudy, J.R.Hoffman. *Planseeber. Pulvermet.*, **15**, 174 (1967)
22. R.V.Sara. *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 251 (1965)
23. In *Phase Equilibria Diagrams. Phase Diagrams for Ceramists. Vol. X*. (Ed. A.E.McHale). Amer. Ceram. Soc. Publ., Westerville Ohio, USA, 1994. P. 272
24. В кн. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1*. (Под ред. Н.П.Лякишева). Машиностроение, Москва, 1996. С. 778
25. K.Yvon, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **99**, 726 (1968)
26. A.Harsta, S.Rundqvist, J.O.Thomas. *Acta Chem. Scand. A*, **32**, 891 (1978)
27. A.Lönnberg, T.Lundström, R.Tellgren. *J. Less-Common Met.*, **120**, 239 (1986)
28. T.Epicier, J.Dubois, C.Esnouf, G.Fantozzi. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Ser. II*, **297**, 215 (1983)
29. T.Epicier, J.Dubois, C.Esnouf, G.Fantozzi, P.Convert. *Acta Metall.*, **36**, 1903 (1988)
30. J.J.Lander, L.H.Germer. *Transact. AIME*, **175**, 661 (1948)
31. G.Lautz, D.Schneider. *Z. Naturforsch. A*, **16**, 1368 (1961)
32. H.J.Goldschmidt, J.A.Brand. *J. Less-Common Met.*, **5**, 181 (1963)

33. E.Parthe, V.Sadagopan. *Acta Crystallogr.*, **16**, 202 (1963)
34. Л.Н.Буторина, З.Г.Пинскер. *Кристаллография*, **5**, 585 (1960)
35. H.D.Heetderks, E.Rudy, T.Eckert. *Planseeber. Pulvermet.*, **13**, 104 (1965)
36. P.Ronsheim, L.E.Toth, A.Mazza, E.Pfender, B.Mitrofanov. *J. Mater. Sci.*, **16**, 2665 (1981)
37. R.H.Willens, E.Buehler. *Appl. Phys. Lett.*, **7**, 25 (1965)
38. R.H.Willens, E.Buehler, B.T.Matthias. *Phys. Rev.* **159**, 327 (1967)
39. E.Krainer, J.Robitsch. *Planseeber. Pulvermet.*, **15**, 46 (1967)
40. С.А.Громилов, С.А.Кинеловский. *Журн. структ. химии*, **44**, 486 (2003)
41. R.P.Goton. Pat. 3084534 USA (1963)
42. С.В.Вонсовский, Ю.А.Изюмов, Э.З.Курмаев. *Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений*. Наука, Москва, 1977
43. E.Krainer, J.Robitsch. *Planseeber. Pulvermet.*, **15**, 179 (1967)
44. А.С.Курлов, А.И.Гусев. *Неорг. матер.*, **42**, 156 (2006)
45. Л.Н.Буторина. *Кристаллография*, **5**, 233 (1960)
46. A.Y.Liu, R.M.Wentzcovitch, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B*, **38**, 9483 (1988)
47. A.A.Rempel, R.Würschum, H.-E.Schaefer. *Phys. Rev. B*, **61**, 5945 (2000)
48. A.A.Rempel, H.-E.Schaefer, M.Forster, A.I.Girka. In *Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 327. Covalent Ceramics II: Non-oxides*. (Eds A.R.Barron, G.S.Fischman, M.A.Fury, A.F.Hepp). Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1994. P. 301
49. M.J.Puska, M.Šob, G.Brauer, T.Korhonen. *J. Physique IV*, **5**, C1-135 (1995)
50. E.Rudy, S.Windisch, Y.A.Chang. In *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems. Pt. I. Vol. I. Tech. Doc. Report AFML-TR-65-2. Metals and Ceramics Division*. Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA, 1965. P. 1
51. E.Rudy, S.Windisch, A.J.Stosick, J.R.Hoffman. *Transact. AIME*, **239**, 1247 (1967)
52. P.Rautala, J.T.Norton. *Transact. AIME*, **194**, 1045 (1952)
53. J.Gurland. *Transact. AIME*, **200**, 285 (1954)
54. B.B.Pollock, H.H.Stadelmaier. *Metall. Transact.*, **1**, 767 (1970)
55. P.Ettmayer, R.Suchentrunk. *Monatsch. Chem*, **101**, 1098 (1970)
56. T.Johansson, B.Uhrenius. *Metal. Sci.*, **12**, 83 (1978)
57. V.Adelsköld, A.Sundelin, A.Westgren. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **212**, 401 (1933)
58. N.Schönberg. *Acta Metall.*, **2**, 837 (1954)
59. A.Harsta, T.Johansson, N.Rundqvist, J.O.Thomas. *Acta Chem. Scand. A*, **31**, 260 (1977)
60. A.F.Guillermiet. *Metall. Transact. AIME A*, **20**, 935 (1989)
61. Л.Кауфман, Х.Бернштейн. *Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ*. Мир, Москва, 1972
62. A.Sundman, I.Ansara, M.Hillert, G.Inden, H.-L.Lukas, K.C.H.Kumar. *Z. Metallkunde*, **92**, 526 (2001)
63. P.Villars, A.Prince, H.Okamoto. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams. Vol. 5*. ASM Publication, Metals Park, Ohio, USA, 1995. P. 6585
64. E.S.Alekseev, P.G.Arkipov, S.V.Popova. *Phys. Status Solidi B*, **110**, K151 (1982)
65. L.F.Mattheiss, D.R.Hamann. *Phys. Rev. B*, **30**, 1731 (1984)
66. V.P.Zhukov, V.A.Gubanov. *Solid State Commun.*, **56**, 51 (1985)
67. V.P.Zhukov, V.A.Gubanov, T.Jarlborg. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1111 (1985)
68. В.П.Жуков, В.А.Губанов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **22**, 1665 (1986)
69. A.T.Matthias, J.K.Hulm. *Phys. Rev.*, **87**, 799 (1952)
70. Н.И.Медведева, А.Л.Ивановский. *Физика твердого тела*, **43**, 452 (2001)
71. *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*. (Ed. A.W.Weimer). Chapman and Hall, London, 1997
72. *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*. (Eds. Y.G.Gogotsi, R.A.Andrievski). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999
73. L.-M.Berger, M.Hermann, A.I.Gusev, A.A.Rempel. Offenlegungsschrift DE 198 07 589 A 1. Int. Cl.⁶: C 01 B 31/30 (C 04 B 35/36). Bundesrepublik Deutschland: Deutsches Patentamt (1998)
74. В.П.Бондаренко, Э.Г.Павлоцкая. *Порошковая металлургия*, (9–10), 21 (1995)
75. N.T.Kuznetsov. In *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*. (Eds Y.G.Gogotsi, R.A.Andrievski). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999. P. 223
76. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991
77. В.Ю.Давыдкин, Л.И.Трусов, П.Ю.Бутягин, В.В.Москвин, И.В.Колбанев, В.И.Новиков, С.С.Плоткин. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 183
78. Yu.V.Baikalova, O.I.Lomovsky. *J. Alloys Compd.*, **297**, 87 (2000)
79. J.H.Westbrook, E.R.Stover. In *High-Temperature Materials and Technology*. (Eds I.E.Campbell, E.M.Sherwood). Wiley, New York, 1967. P. 312
80. М.С.Ковальченко, В.В.Джемелинский, В.Н.Скуратовский, Ю.Г.Ткаченко, Д.З.Юрченко, В.И.Алексеев. *Порошковая металлургия*, (8), 87 (1971)
81. A.G.Atkins, D.Tabor. *Proc. R. Soc. London*, **292**, 441 (1966)
82. Г.В.Самсонов, В.К.Витрянюк, Ф.И.Чаплыгин. *Карбиды вольфрама*. Наукова думка, Киев, 1974
83. Р.Киффер, Ф.Бенезовский. *Твердые сплавы*. Металлургия, Москва, 1971
84. Н.И.Романова, П.Г.Чекулаев, В.И.Дусев, Т.А.Лившиц, М.Н.Курдов. В кн. *Металлокерамические твердые сплавы*. Металлургия, Москва, 1970. С. 144
85. М.Г.Лошак. *Прочность и долговечность твердых сплавов*. Наукова думка, Киев, 1984
86. Т.А.Емельянова, Н.Б.Кобицкая, Т.Б.Горбачева. *Металлы*, (1), 75 (1992)
87. А.И.Гусев. *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1998
88. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Нанокристаллические материалы*. Физматлит – Наука, Москва, 2000
89. A.I.Gusev, A.A.Rempel. *Nanocrystalline Materials*. Cambridge Intern. Science Publ., Cambridge, 2004
90. А.И.Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит – Наука, Москва, 2005
91. Р.З.Валиев, И.В.Александров. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*. Логос, Москва, 2000
92. А.И.Гусев. *Успехи физ. наук*, **168**, 55 (1998)
93. A.I.Gusev. In *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. In 5 volumes*. (Eds J.A.Schwarz, C.Contescu, K.Putyera). American Scientific Publishers, New York, 2004. P. 2289
94. S.Berger, R.Porat, R.Rosen. *Prog. Mater. Sci.*, **42**, 311 (1997)
95. А.И.Гусев, А.С.Курлов. *Металлы Евразии*, (2), 42 (2005)
96. H.J.Scussel. In *Friction, Lubrication and Wear Technology. (Metals Handbook ASM). 10th edition in 23 volumes, 1990–1997*. Vol. 18. ASM Publication, Metals Park, Ohio, USA, 1992. P. 795
97. H.W.Daub, K.Dreyer, A.Happe, H.Holzhauser, D.Kassel. In *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis. Bd. 11*. (Ed. H.Kolaska). DGM Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel, 1995. P. 285
98. R.Vaäen, D.Stöver. *J. Mater. Proc. Technol.*, **92–93**, 77 (1999)
99. W.D.Schubert, A.Bock, B.Lux. In *Proceedings of the 13th International Plansee Seminar. Vol. 4*. (Eds H.Bildstein, R.Eck). Metallwerk Plansee, Reutte, 1993. P. 283
100. Т.Н.Миллер. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **15**, 557 (1979)
101. Т.Я.Косолапова, Г.Н.Макаренко, Д.П.Зяткевич. *Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева*, **24**, 228 (1979)
102. V.N.Kear, P.R.Strutt. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 227 (1995)
103. И.В.Блинков, А.В.Иванов, И.Е.Орехов. *Физика и химия обработки материалов*, (2), 73 (1992)

104. В.И.Шишковский, Ю.Д.Копытин, Н.Е.Губайдуллин. В кн. *Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры: получение, свойства, применение. Материалы межрегиональной конференции*. КГТУ, Красноярск, 1996. С. 56
105. Ю.В.Благовещенский, Е.А.Данилкин, Т.П.Егорихина, В.И.Терехов. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем. Материалы IV Всероссийской конференции*. МИФИ, Москва, 1998. С. 274
106. А.В.Лебедев, Ю.В.Благовещенский, В.А.Молдавер. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем. Материалы V Всероссийской конференции*. МИФИ, Москва, 2000. С. 145
107. L.Gao, B.H.Kear. *Nanostruct. Mater.*, **5**, 555 (1995)
108. L.Gao, B.H.Kear. *Nanostruct. Mater.*, **9**, 205 (1997)
109. А.С.Курлов, С.З.Назарова, А.А.Ремпель. В кн. *Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов. Т. 1*. (Под ред. В.В.Устинова, Н.И.Носковой). ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, 2005. С. 59
110. А.С.Курлов, С.З.Назарова, А.И.Гусев. *Докл. АН*, **405**, 218 (2005)
111. А.С.Курлов, С.З.Назарова, А.И.Гусев. *Письма в ЖЭТФ*, **82**, 567 (2005)
112. P.Arató, L.Bartha, R.Porat, S.Berger, A.Rosen. *Nanostruct. Mater.*, **10**, 245 (1998)
113. M.Sommer, W.-D.Schubert, E.Zobetz, E.Warbachler. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **20**, 41 (2002)
114. S.V.Anishchik, N.N.Medvedev. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4314 (1995)
115. L.E.McCandlish, B.H.Kear, B.K.Kim. *Nanostruct. Mater.*, **1**, 119 (1992)
116. L.Wu, J.Lin, B.K.Kim, B.H.Kear, L.E.McCandlish. In *Proceedings of the 13th International Plansee Seminar. Vol. 3*. (Eds H.Bildstein, R.Eck). Metallwerk Plansee, Reutte, 1993. P. 667
117. L.E.McCandlish, B.H.Kear, S.J.Bhatia. Pat. 5352269 USA (1994)
118. Z.Fang, J.W.Eason. In *Proceedings of the 13th International Plansee Seminar. Vol. 3*. (Eds H.Bildstein, R.Eck). Metallwerk Plansee, Reutte, 1993. P. 625
119. P.Seegopaul, L.E.McCandlish. *Adv. Powder Metall. Part. Mater.*, **3**, 13 (1995)
120. P.Seegopaul, L.E.McCandlish, F.M.Shinneman. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **15**, 133 (1997)
121. M.S.El-Eskandarany, A.A.Mahday, H.A.Ahmed, A.H.Amer. *J. Alloys Compd.*, **312**, 315 (2000)
122. X.Y.Wu, W.Zhang, W.Wang, F.Yang, J.Y.Min, B.Q.Wang, J.D.Guo. *J. Mater. Res.*, **19**, 2240 (2004)
123. Н.И.Борисенко, В.А.Молдавер, А.В.Лебедев, Н.В.Кобзарев. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. (Сборник научных трудов VI Всероссийской конференции)*. МИФИ, Москва, 2003. С. 505
124. M.A.Xuening, J.I.Gang. *J. Alloys Compd.*, **245**, L30 (1996)
125. B.Osborne, L.Cornish. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **15**, 163 (1997)
126. Л.И.Клячко, В.А.Фальковский, А.М.Хохлов. *Твердые сплавы на основе карбида вольфрама с тонкодисперсной структурой. Руда и металлы*, Москва, 1999
127. K.Jia, T.E.Fischer, B.Gallois. *Nanostruct. Mater.*, **10**, 875 (1998)
128. Yu.V.Milman, S.Chugunova, V.Goncharuck. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **15**, 97 (1997)
129. R.K.Sadangi, O.A.Voronov, B.H.Kear. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 1031 (1999)
130. M.Jain, R.K.Sadangi, W.R.Cannon, B.H.Kear. *Scripta Mater.*, **44**, 2099 (2001)
131. В.И.Третьяков. *Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов*. Металлургия, Москва, 1976

PHASE EQUILIBRIA IN THE W – C SYSTEM AND TUNGSTEN CARBIDES

A.S.Kurlov, A.I.Gusev

*Institute of Solid State Chemistry, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences
91, Ul. Pervomaiskaya, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(3433)744–495*

Experimental and theoretical results on phase equilibria in tungsten – carbon system as well as the crystal and electronic structures of tungsten carbides are summarised. Phase diagram of the W – C system supplemented with new compounds is considered. The sequence of phase transitions caused by the ordering of the lower hexagonal carbide β -W₂C is analysed. The homogeneity interval of cubic carbide γ -WC_{1-x} is discussed in detail. The summarised data on phase equilibria in the triple system W – Co – C, which is a base system in the synthesis of the hard alloys WC – Co, are given. Methods for synthesis of tungsten carbide and its hard alloys are described. Details of the modern methods that allow to obtain nanostructured hard alloys, together with the structures and properties of these new materials, are discussed.

Bibliography — 131 references.

Received 19th September 2005