

УДК 621.762

**СПЕКАНИЕ НАНОПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА
И ВОЛЬФРАМА**

С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин, Д.Д. Садилов

Томский политехнический университет

E-mail: vm-s@mail.ru

Представлены результаты исследования процессов формования и спекания нанопорошков вольфрама и молибдена с добавками нанопорошка никеля, определены плотность, усадка, модуль упругости и микротвердость спеченных образцов. Установлено положительное влияние добавки нанопорошка никеля на процесс уплотнения пресовок при спекании, которое приводит к повышению механических свойств спеченных тугоплавких металлов.

Ключевые слова:

Тугоплавкие металлы, вольфрам, молибден, спекание, индентирование.

Key words:

Refractory metals, tungsten, molybdenum, sintering, indentation.

Введение

Тугоплавкие металлы и сплавы, благодаря высокой жаропрочности, находят широкое применение во многих отраслях промышленности: в космической технике, авиастроении, металлургии, энергетике и т. д. Так, вольфрамовые электроды используются в технологии сварки суперсплавов, из молибдена изготавливают стержни и вставки, применяемые при литье сталей и цветных металлов под давлением, а

также инструмент для горячей обработки давлением. Сплавы на основе тугоплавких металлов прогнозируются в качестве альтернативных суперсплавов [1]. В технологии получения нанопорошков путем перекоагуляции в плазменных аппаратах используются вольфрамовые и молибденовые тигли, которые нагревают тепловым излучением наружного радиационного элемента или электронным пучком [2].

Заготовки и изделия из тугоплавких металлов и сплавов производят практически только методами порошковой металлургии. Широко распространена технология, включающая получение порошков вольфрама и молибдена путем восстановления соответствующих ангидридов, формование порошков в штабики, и последующее двухстадийное спекание [3]. Предварительное спекание вольфрамовых штабиков ведут при 1150...1300 °С, а молибденовых – при 1100...1200 °С в муфельных электропечах в среде водорода. После выдержки в течение 30...120 мин получают заметно упрочненные штабики, которые затем подвергают высокотемпературному спеканию. Для этого требуется нагрев вольфрамового штабика примерно до 2900...3000 °С, молибденового – до 2200...2400 °С. Такую высокую температуру получают путем непосредственного пропускания электрического тока через штабик. Окончательно плотность вольфрамовых штабиков достигает 17,5...18,5 г/см³ (пористость

Матренин Сергей**Вениаминович**, канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения в машиностроении Института физики высоких технологий ТПУ.

E-mail: vm-s@mail.ru, msv@tpu.ru.

Область научных интересов: физика спекания, конструкционная керамика.

Овечкин Борис Борисович,

канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения в машиностроении Института физики высоких технологий ТПУ.

E-mail: ovechkin@tpu.ru

Область научных интересов: композиционные материалы, упрочнение поверхностей.

Садилов Дмитрий**Дмитриевич**, студент кафедры материаловедения в машиностроении Института физики высоких технологий ТПУ.

E-mail: sdd89@sibmail.com

Область научных интересов: порошковая металлургия.

10...15 %), пористость молибденовых штабиков равна 6...10 %. Существенным недостатком такой технологии спекания является ее двухстадийность, длительность и высокая энергоемкость. В связи с этим, исследование активирования спекания тугоплавких металлов с целью повышения технологичности процесса, увеличения плотности спеченных изделий, получения более мелкозернистой структуры и улучшения их эксплуатационных характеристик является весьма важной задачей.

В [4] показано, что эффективным методом активирования процесса спекания является применение нанодисперсных порошков (НП). При уменьшении линейных размеров частиц порошков менее 300 нм качественно изменяются их свойства: устойчивым становится иной тип кристаллической структуры, снижается температура плавления и температура фазовых переходов, повышается теплоемкость и др. НП обладают повышенной диффузионной и химической активностью, обусловленной значительной долей атомов, расположенных в поверхностном слое наночастиц [5, 6]. В связи с этим, поведение НП при формовании и спекании существенно отличается от поведения их крупнодисперсных аналогов. Так, в [7] показано, что размер частиц железа и никеля, при котором они становятся бездислокационными, равен, соответственно, 23 и 140 нм. Отсюда следует, что при прессовании НП отсутствует пластическая деформация частиц, и, соответственно, прессовки будут иметь пониженную плотность.

Целью работы было исследование процессов формования и спекания нанопорошков вольфрама и молибдена с добавками нанопорошка никеля и оценка свойств спеченных материалов.

Эксперимент

Для исследований использовали электровзрывные НП W, Mo и Ni с диаметром частиц до 100 нм [8]. НП отжигали в вакуумной печи при температуре 750 °С в течение 2 ч. Порошковые шихты получали мокрым смешиванием НП W и Mo с добавкой 1 мас. % НП Ni в этиловом спирте и пластификацией смесей каучуком. Подготовленные шихты формовали методом одноосного прессования, давление прессования составляло 300 МПа. Прессовки спекали в вакууме ($\sim 10^{-4}$ мм. рт. ст.) и в аммиачной плазме тлеющего разряда при температуре 1174, 1314, 1450 °С. Стабильность поддержания температуры во время изотермической выдержки при спекании в вакуумной печи составляла ± 2 °С, при спекании в тлеющем разряде – ± 10 °С. Такие значения обусловлены характеристиками первичного датчика температуры ТВР и программного регулятора «Протар». Для определения температуры при спекании в тлеющем разряде использовали пирометр «Проминь». Время изотермической выдержки составляло 1 ч.

Использовали следующие методики исследования: измерение плотности прессовок и спеченных образцов с помощью гидростатического взвешивания, изучение микроструктуры, остаточной пористости (металлографический микроскоп «Альтами- М»). Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200. В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). Конструкция прибора позволяет выводить диаграмму внедрения индентора на монитор в режиме реального времени. Первичные данные – нагрузка и глубина внедрения пирамиды. По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости E_{IT} и микротвердость H_{IT} в соответствии со стандартом ISO 14577. Вдавливание индентора в материал вызывает локальную упругую и пластическую деформацию и приводит к образованию соответствующего отпечатка на определенной глубине h . После снятия нагрузки упругая деформация восстанавливается, что позволяет определить упругие свойства материала.

Экспериментальная первичная кривая «нагрузка – внедрение» (диаграмма внедрения), непрерывно получаемая в процессе индентирования, показана на рис. 1. По диаграмме определяются следующие величины: пиковая нагрузка и глубина внедрения индентора P_{max} и h_{max} , остаточная глубина после разгрузки h_f , и наклон начальной части кривой разгрузки $S = dP/dh$, который характеризует упругую жесткость контакта. При использовании в качестве

индентора трехгранной пирамиды Берковича твердость исследуемой поверхности H определяется по следующей формуле:

$$H = \frac{P}{A} = 0,00387 \frac{P}{h_{\max}^2},$$

где P – нагрузка, прилагаемая к испытуемой поверхности, Н, A – площадь отпечатка под нагрузкой, мм², h_{\max} – глубина внедрения индентора, мм.

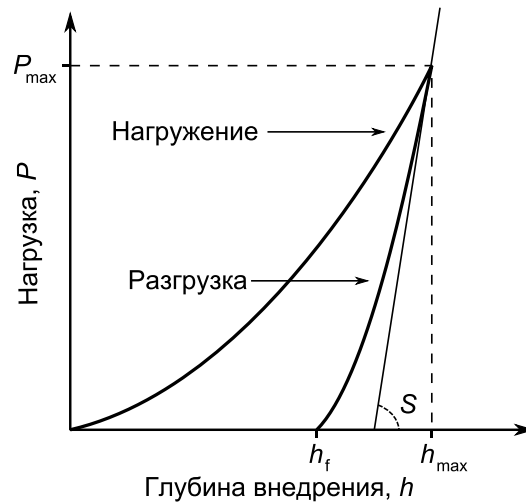


Рис. 1. Кривая «нагрузка – внедрение», получаемая в процессе индентирования

Модуль упругости исследуемого образца E определяется из приведенного модуля E_r , который рассчитывается по формуле:

$$E_r = \frac{(S\sqrt{\pi})}{2\beta\sqrt{A}}.$$

Здесь β является константой, которая зависит от геометрии индентора. Для осесимметричного индентора $\beta = 1$, для индентора с квадратным сечением (пирамида Виккерса) $\beta = 1,012$, для индентора с треугольным сечением (пирамида Берковича) $\beta = 1,034$. Окончательно модуль упругости исследуемого материала E рассчитывается с помощью выражения:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i},$$

где ν – коэффициент Пуассона исследуемого материала, E_i и ν_i – модуль упругости и коэффициент Пуассона материала индентора. Для алмаза $E_i = 1141$ ГПа и $\nu_i = 0,07$.

Таблица 1. Плотность прессовок

№	Состав	ρ_n , г/см ³	θ_n , %
1	Mo-Ni	6,81	66
2		6,63	64
3		6,70	65
4	Mo	6,67	65
5		6,64	65
6		6,63	65
7	W	11,57	60
8		11,57	60
9		11,64	60
10	W-Ni	12,42	64
11		11,75	61
12		11,74	61

В таб. 1 приведены экспериментальные значения плотности прессовок ρ_n и их относительной плотности θ_n . Было получено по три прессовки каждого состава при одинаковом давлении прессования. Рассчитанные значения плотностей затем усреднялись.

На рис. 2 и в табл. 2 приведены результаты измерения плотности $\rho_{сп}$, $\theta_{сп}$ и усадки U спеченных прессовок, а также данные испытаний на индентирование.

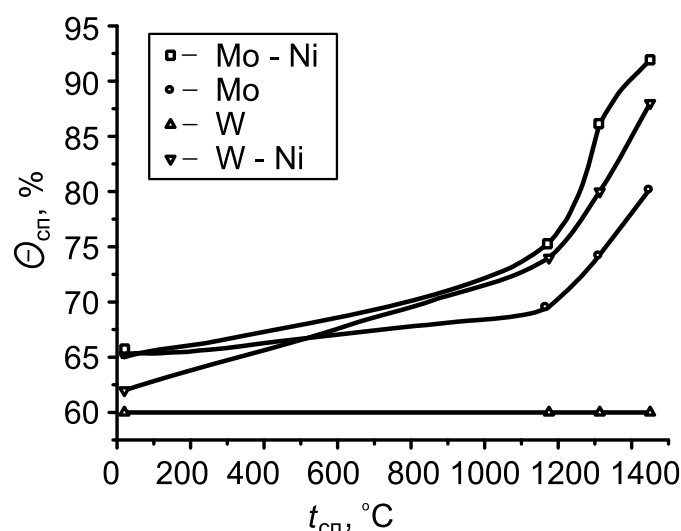


Рис. 2. Зависимость относительной плотности образцов от температуры спекания

Температура спекания 1175 °C соответствовала гомологической $T_{сп}/T_{пл} = 0,4$ для W и 0,5 для Mo, 1313 °C – 0,45 и 0,55, 1450 °C – 0,5 и 0,6, соответственно.

Таблица 2. Свойства образцов, спеченных в вакуумной печи

№	Состав	$t_{сп}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{сп}, \text{г/см}^3$	$\theta_{сп}, \%$	$U, \%$	$E_{ГГ}, \text{ГПа}$	$H_{ГГ}, \text{МПа}$
1	Mo-Ni	1450	9,39	92	11,2	264,4	3178
2		1313	8,25	86	8,2	–	–
3		1175	7,65	75	5,2	–	–
4	Mo	1450	8,17	80	7,3	203,2	2315
5		1313	7,67	74	5,4	–	–
6		1175	7,12	69	2,8	–	–
7	W	1450	11,53	60	0,2	–	–
8		1313	11,56	60	0,3	–	–
9		1175	11,62	60	0,4	–	–
10	W-Ni	1450	16,98	88	10,5	322,1	3426
11		1313	15,64	80	8,4	–	–
12		1175	14,47	74	7,0	–	–

В табл. 3 приведены результаты измерения плотности и усадки прессовок, спеченных в аммиачной плазме тлеющего разряда, их модуль упругости и микротвердость.

Таблица 3. Свойства образцов, спеченных в плазме тлеющего разряда

№	Состав	$t_{сп}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{сп}, \text{г/см}^3$	$\theta_{сп}, \%$	$U, \%$	$E_{ГГ}, \text{ГПа}$	$H_{ГГ}, \text{МПа}$
1	Mo-Ni	1450	7,86	77	5,3	257,4	3063
2	Mo		6,83	66	0	172,7	1769
3	W		11,87	61	0	–	–
4	W-Ni		16,33	84	10,4	394,1	4131

На рис. 3. приведены диаграммы внедрения, полученные на спеченных образцах. По наклону кривой разгрузки можно видеть, что наиболее жесткими являются образцы, содержащие добавку никеля. Отпечатки с минимальной глубиной внедрения индентора, которая определяет площадь контакта и твердость материала, также получены на образцах, содержащих никель. Результаты испытаний образцов из вольфрама, не содержащих добавку никеля, не указаны, поскольку данные образцы имели высокую пористость после спекания при температуре 1450 °С.

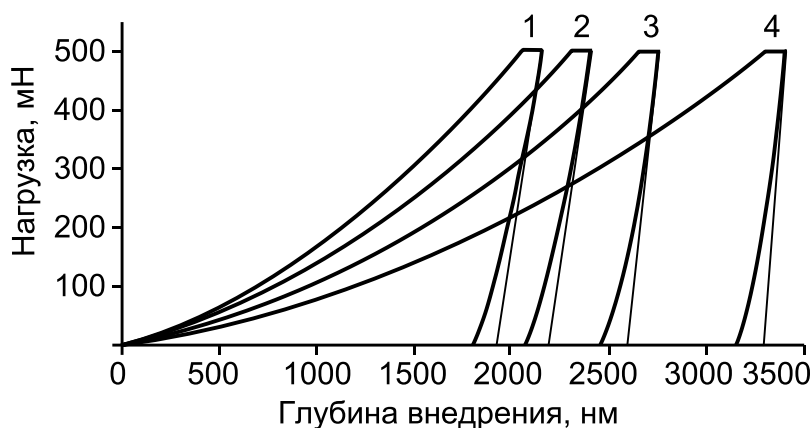


Рис. 3. Диаграммы внедрения образцов: 1) W-Ni, спекание в плазме; 2) W-Ni, вакуумное спекание; 3) Mo-Ni, спекание в плазме; 4) Mo, спекание в плазме

Обсуждение результатов

При спекании в вакуумной печи и в аммиачной плазме тлеющего разряда образцы вольфрама, не содержащие добавку никеля, практически не уплотнились. Очевидно, что температура 1450 °С ($0,5 T_{пл}$) недостаточна для твердофазного спекания нанопорошка вольфрама. Молибденовые прессовки спекались при указанных выше температурах, однако имели значительную пористость. Добавление 1 мас. % Ni в виде НП в исходную шихту существенно активировало процесс спекания. Это обусловлено появлением при температуре 1450 °С жидкой фазы – расплава никеля, которая растворяет наночастицы вольфрама в приграничном слое. При изотермической выдержке происходит исчезновение жидкой фазы за счет диффузионных процессов и растворения вольфрама в никеле. Жидкофазное спекание, реализуемое по подобному механизму, резко активизирует процесс уплотнения вследствие сближения центров спекаемых наночастиц вольфрама.

Для объяснения активированного спекания НП авторами работ [9, 10] была предложена флуктуационная модель спекания, суть которой заключается в том, что начальная стадия спекания определяется флуктуационным плавлением наночастиц, термодинамические параметры которых подвержены флуктуациям. В [11] было показано, что данная модель хорошо описывает начальную стадию спекания при условии, что флуктуационно расплавившаяся частица объединяется с одной соседней частицей максимального объема.

Таким образом, активированное спекание НП W и Mo в присутствии малых добавок НП Ni может быть описано в рамках флуктуационной модели: расплавляющиеся наночастицы никеля объединяются с наночастицами вольфрама и молибдена, протекают диффузионные процессы, происходит растворение вольфрама и молибдена в никеле в приграничном слое наночастиц с исчезновением жидкой фазы.

Сравнение результатов спекания прессовок из НП W-Ni в вакууме и в аммиачной плазме тлеющего разряда показало, что во втором случае образцы при примерно одинаковой плотности имели более высокие значения модуля упругости и, особенно, микротвердости. Модуль упругости спеченного легированного никелем вольфрама близок к табличному (398 ГПа) [12]. Этот эффект объясняется тем, что спекание порошковых прессовок в плазме тлеющего разряда в значительной мере активизируется прохождением через спекаемый объект

электрического тока и бомбардировкой его поверхности ионами плазмы, что было показано в работах [13, 14].

Выводы

Исследованы процессы формования и спекания нанопорошков вольфрама и молибдена с добавками нанопорошка никеля, определены плотность, усадка, модуль упругости и микротвердость спеченных образцов. Установлено положительное влияние добавки нанопорошка никеля на процесс уплотнения прессовок при спекании, которое приводит к повышению механических свойств спеченных тугоплавких металлов.

Показано, что образцы, полученные прессованием нанопорошка вольфрама с добавкой нанопорошка никеля и спеканием в плазме тлеющего разряда, имеют более высокие значения модуля упругости и твердости (394,1 ГПа и 4131 МПа) по сравнению с образцами, спеченными в вакуумной печи (322,1 ГПа и 3426 МПа).

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., проект НК – 616П(8), ГК № П-920.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Столоффа, У.К. Хагеля. Пер. с англ. В 2-х книгах: Кн. 2 / под ред. Р.Е. Шалина. – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.
2. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 1–2. – С. 27–39.
3. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.
4. Матренин С.В., Ильин А.П., Слосман А.И., Толбанова Л.О. Спекание нанодисперсного порошка железа // Перспективные материалы. – 2008. – № 5. – С. 81–87.
5. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УроРАН, 1998. – 198 с.
6. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 5. – С. 474–500.
7. Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е. О критической устойчивости дислокаций в монокристаллах // Письма в Журнал технической физики. – 1989. – Т. 15. – Вып. 2. – С. 39–44.
8. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / под ред. А.П. Ильина. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2005. – 148 с.
9. Степанов Ю.Н., Алымов М.И. Расчет скорости усадки на первой стадии спекания компактов из ультрадисперсных порошков // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 6. – С. 76–78.
10. Степанов Ю.Н., Алымов М.И., Мальтина Е.И. Ультрадисперсные металлические порошки: модель начальной стадии спекания // Металлы. – 1995. – № 1. – С. 127–132.
11. Степанов Ю.Н. Закономерности объединения наночастиц при их флуктуационном плавлении на начальной стадии спекания // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 1. – С. 133–135.
12. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: МИСИС, 2005. – 432 с.
13. Слосман А.И., Матренин С.В. Электроразрядное спекание керамики на основе диоксида циркония // Огнеупоры. – 1994. – № 9. – С. 24–27.
14. Матренин С.В., Слосман А.И., Мячин Ю.В. Спекание железотитанового сплава в аммиачной плазме тлеющего разряда // Металловедение и термическая обработка металлов (МИТОМ). – 2007. – № 6. – С. 17–23.

Поступила 30.10.2011 г.