

АКТИВИРОВАННОЕ СПЕКАНИЕ ВОЛЬФРАМА

С.В. Матренин, А.П. Ильин, А.И. Слосман, Л.О. Толбанова

Томский политехнический университет

E-mail: vm-s@mail.ru

Представлены результаты исследования процессов прессования и спекания смесей грубодисперсного порошка вольфрама, легированного никелем, с добавками нанодисперсного электровзрывного вольфрамового порошка и порошковой шихты на основе нанодисперсного порошка вольфрама, содержащей нанодисперсные добавки никеля. Показано, что добавка до 10 мас. % вольфрамового нанопорошка к грубодисперсному активирует процесс спекания прессовок. Установлено, что добавление нанодисперсного порошка никеля в нелегированный порошок вольфрама в количестве до 1 мас. % более эффективно активирует процесс спекания, чем предварительное легирование вольфрамового порошка никелем. Проанализировано влияние содержания добавки нанодисперсного порошка на структуру и свойства спеченного материала.

Ключевые слова:

Нанопорошки, тугоплавкие металлы, активированное спекание, спеченные порошковые материалы.

Введение

Тугоплавкие металлы и сплавы на их основе благодаря высокой жаропрочности, находят все более широкое применение во многих отраслях промышленного производства: в космической технике, ракетно- и самолетостроении, металлургии, энергетике, химической промышленности и т. д. Вследствие высокой температуры плавления эти материалы и изделия из них производят практически только методами порошковой металлургии [1, 2]. В связи с этим, существенный теоретический и практический интерес представляет исследование возможности активации процесса спекания тугоплавких металлов с целью повышения плотности спеченных изделий, получения более мелкозернистой структуры и улучшения их эксплуатационных характеристик. Известно, что поведение нанопорошков (НП) при прессовании и спекании существенно отличается от поведения порошков, обычно используемых в порошковой металлургии [3]. Нанопорошки хуже прессуются, но значительно активнее ведут себя при спекании. В [4] показана эффективность метода активирования процесса спекания прессовок из грубодисперсных железных порошков путем введения добавок нанопорошка железа.

Целью работы было исследование процессов формования и спекания вольфрама с добавками нанодисперсных вольфрама и никеля, оценка структуры и механических свойств спеченных материалов. Поскольку известно [5] активирующее влияние никеля на процесс спекания вольфрама, в работе исследовали спекание композиций на основе вольфрама с добавкой НП никеля.

Материалы и методики исследований

Для исследований использовали порошки вольфрама без добавок и вольфрама, легированного 0,2 мас. % Ni, дисперсностью до 40 мкм, а также нанодисперсные электровзрывные порошки W и Ni с диаметром частиц до 100 нм. Используемые в работе нанопорошки были получены с помощью электрического взрыва проводников в газообраз-

ном аргоне [6]. Фотографии нанодисперсных порошков приведены на рис. 1. Порошки грубодисперсного вольфрама отжигали при давлении $\sim 10^{-3}$ Па и 750 °С в течение 2 ч, после чего отсеивали фракцию с размером частиц до 40 мкм, которую и использовали для исследований. Смешивание порошков вольфрама с нанопорошками W и Ni проводили в турбулентном смесителе С.20 «Турбула» (г. С.-Петербург) в этиловом спирте, время смешивания — 30 мин. Были приготовлены порошковые шихты составов, указанных в табл. 1. После смешивания в порошковые шихты добавляли пластификатор — каучук в количестве 1,5 мас. % для повышения уплотняемости и формуемости.

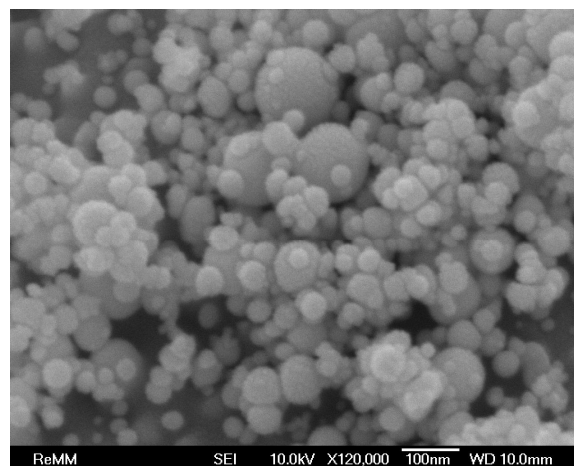


Рис. 1. Фотография нанопорошка вольфрама

Каучук растворяли в бензине, затем добавляли в приготовленные смеси порошков в требуемом количестве и перемешивали до получения однородной пластифицированной смеси. После сушки при 80 °С смесь протирали на протирачном сите с размером ячейки 250 мкм для получения однородного пластифицированного порошка. Подготовленные таким образом порошковые смеси массой 5, 7, 10 г в зависимости от состава формовали в условиях одностороннего статического прессования в стальной пресс-форме с внутренним диаметром матри-

цы 12,65 мм при давлении 200 МПа на гидравлическом прессе.

Таблица 1. Состав порошковых шихт для исследований

№ п/п	Содержание порошка в смеси, мас. %			
	W(0,2 % Ni)	W	НП W	НП Ni
1	100	–	–	–
2	95	–	5	–
3	90	–	10	–
4	80	–	20	–
5	0	–	100	–
6	–	99	–	1
7	–	98	–	2
8	–	95	–	5
9	–	–	100	0
10	–	–	99	1

Прессовки спекали при давлении $\sim 10^{-3}$ Па и температуре 1450 °С. Время изотермической выдержки составляло 1 ч. Путем геометрических измерений и взвешивания определяли плотность ($\rho_{\text{сп}}$) и относительную плотность (Θ), усадку (Y) и микротвердость (HV) на твердомере ПМТ-3 при нагрузке 1 Н спеченных образцов. Из образцов изготавливали микрошлифы, оценивали остаточную пористость, исследовали характер и распределение пор.

Результаты экспериментов

На рис. 2 приведены результаты измерения плотности и микротвердости спеченных образцов из порошка W (0,2 мас. % Ni) с различным содержанием нанодисперсного порошка W. В табл. 2 приведены результаты, расчета усадки, плотности и измерения микротвердости образцов.

Таблица 2. Плотность, усадка и микротвердость спеченных вольфрамовых образцов W (0,2 мас. % Ni), $\rho_T = 19,3 \text{ г/см}^3$

Добавка НП W, %	$\rho_{\text{сп}}, \text{ г/см}^3$	$\Theta, \%$	$Y, \%$	HV, МПа
0	15,22	78,86	15,83	3520
5	15,11	78,29	15,35	3870
10	14,94	77,41	15,83	3900
20	14,79	76,63	12,6	3980
100	11,75	60,88	1,57	2580

На рис. 3 показана зависимость усадки при спекании от количества нанопорошка вольфрама в шихте. Из представленных данных видно, что плотность спеченных образцов с увеличением содержания добавки нанодисперсного порошка W в пределах до 10 % при одинаковом давлении прессования и температуре спекания практически не меняется, при дальнейшем увеличении содержания добавленного нанопорошка плотность значительно понижается. Усадка с увеличением содержания добавки нанопорошка вольфрама в пределах до 10 % при спекании также практически не меняется, но при дальнейшем увеличении содержания добавленного нанопорошка резко уменьшается. Микротвердость спеченного материала при добавлении до 20 % нанопорошка вольфрама несколько

повышается, но при дальнейшем увеличении содержания добавки она уменьшается, что, очевидно, обусловлено указанным выше уменьшением плотности (табл. 2).

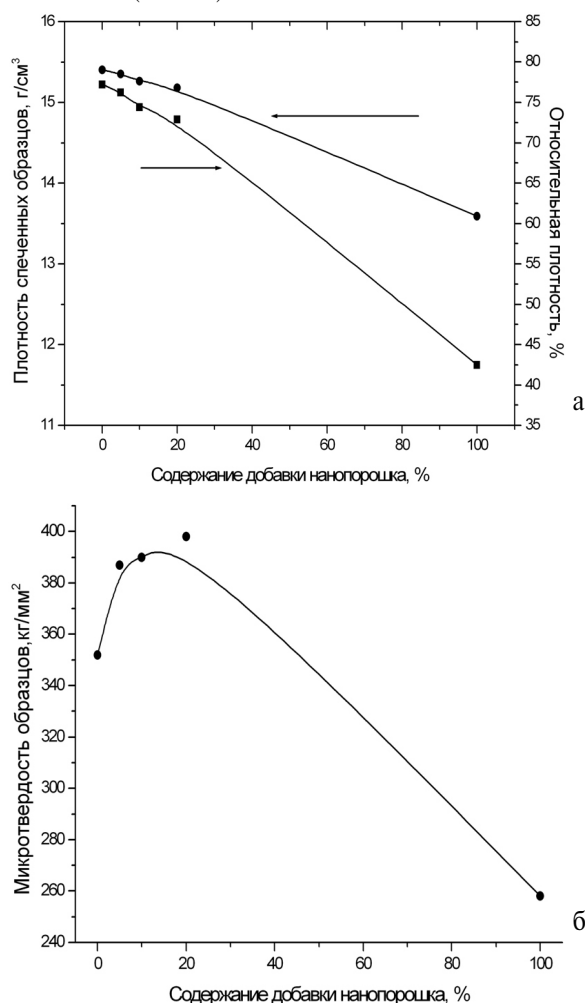


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности (а) и микротвердости (б) спеченных образцов вольфрама W (0,2 мас. % Ni) от содержания добавки НП вольфрама

На рис. 4 и 5 и в табл. 3 и приведены результаты исследований по влиянию добавки нанодисперсного порошка никеля на спекание вольфрама. Эти результаты показывают, что с увеличением добавки нанопорошка никеля до 1 % усадка прессовок значительно увеличивается.

Таблица 3. Плотность, усадка и микротвердость образцов вольфрамовых образцов с добавками НП никеля

Добавка НП Ni, %	$\rho_T, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{сп}}, \text{ г/см}^3$	$\Theta, \%$	$Y, \%$	HV, МПа
0	19,30	10,06	52,12	1,02	2140
1	19,08	16,59	86,95	12,52	3310
2	18,86	16,06	85,15	12,13	3200
5	18,23	15,77	86,51	12,05	3130

При дальнейшем увеличении добавляемого НП никеля усадка заметно не меняется. Аналогично зависит от количества добавки плотность спеченного материала: до концентрации 1...2 мас. % нике-

ля она существенно повышается, а далее практически не меняется. Такой же характер имеет зависимость микротвердости спеченных образцов от количества добавки нанопорошка никеля.

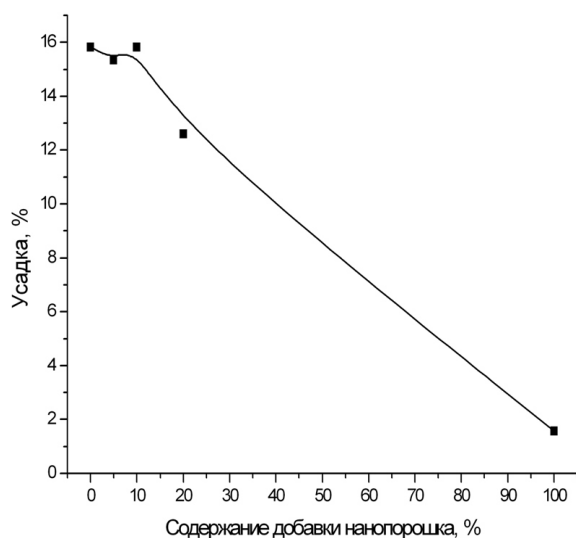


Рис. 3. Зависимость усадки спеченных образцов вольфрама W (0,2 мас. % Ni) от содержания добавки НП вольфрама

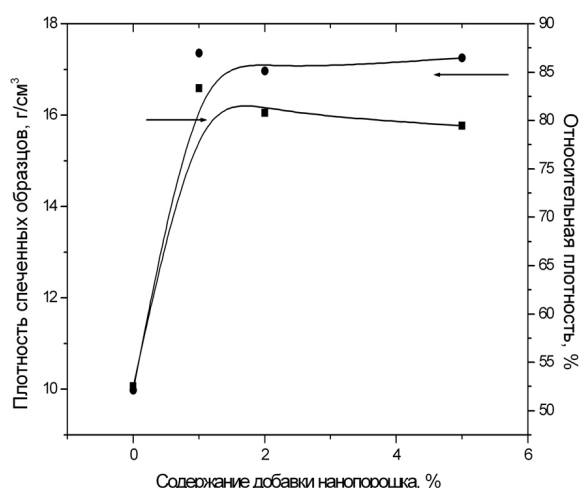


Рис. 4. Зависимость плотности спеченных образцов вольфрама от содержания добавки НП никеля

Зависимости, приведенные на рис. 5, а, показывают, что с увеличением добавки НП никеля усадка спеченных вольфрамовых образцов повышается. Вольфрамовые образцы с добавкой НП Ni имеют повышенную микротвердость по сравнению с образцами из вольфрама без добавок (рис. 5, б). Это объясняется увеличением плотности спеченного материала. Из приведенных зависимостей можно сделать вывод, что оптимальное количество добавки нанодисперсного порошка никеля составляет 1...2 мас. %.

На нетравленных микрошлифах определяли остаточную пористость, исследовали характер и распределение пор по размерам. На рис. 6 видно, что пористость образцов, спеченных из легированного никелем порошка вольфрама (0,2 мас. % Ni) повы-

шается с увеличением добавки НП вольфрама. Эти результаты подтверждают зависимость плотности данных материалов от добавки НП вольфрама. Прессовки из нанопорошка вольфрама без добавок при температуре 1450 °С не спекаются до высокой плотности. По-видимому, эта температура (0,47T_{пл}) недостаточна для спекания даже нанодисперсного порошка вольфрама. Кроме того, это может быть связано с тем, что данные порошки вольфрама при их получении загрязнены углеродом, и частицы окислены с поверхности. Это подтверждается металлографическими исследованиями (рис. 6, з).

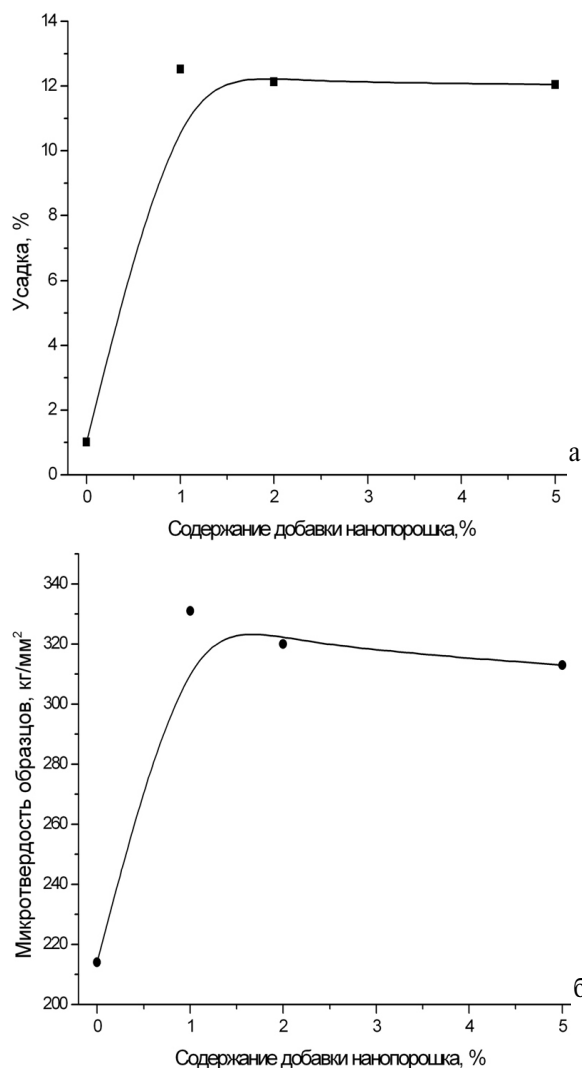


Рис. 5. Зависимость усадки (а) и микротвердости (б) спеченных образцов вольфрама от содержания добавки нанопорошка никеля

Пористость образцов, спеченных из грубодисперсного порошка вольфрама с добавками нанопорошка Ni, минимальна при содержании НП никеля 1...2 мас. % (рис. 7, а). При увеличении содержания добавки пористость повышается.

Добавка 1 % нанопорошка никеля к НП вольфрама значительно активизирует процесс спекания: относительная плотность образцов, спеченных из смеси данного состава достигает 82 %. В табл. 4

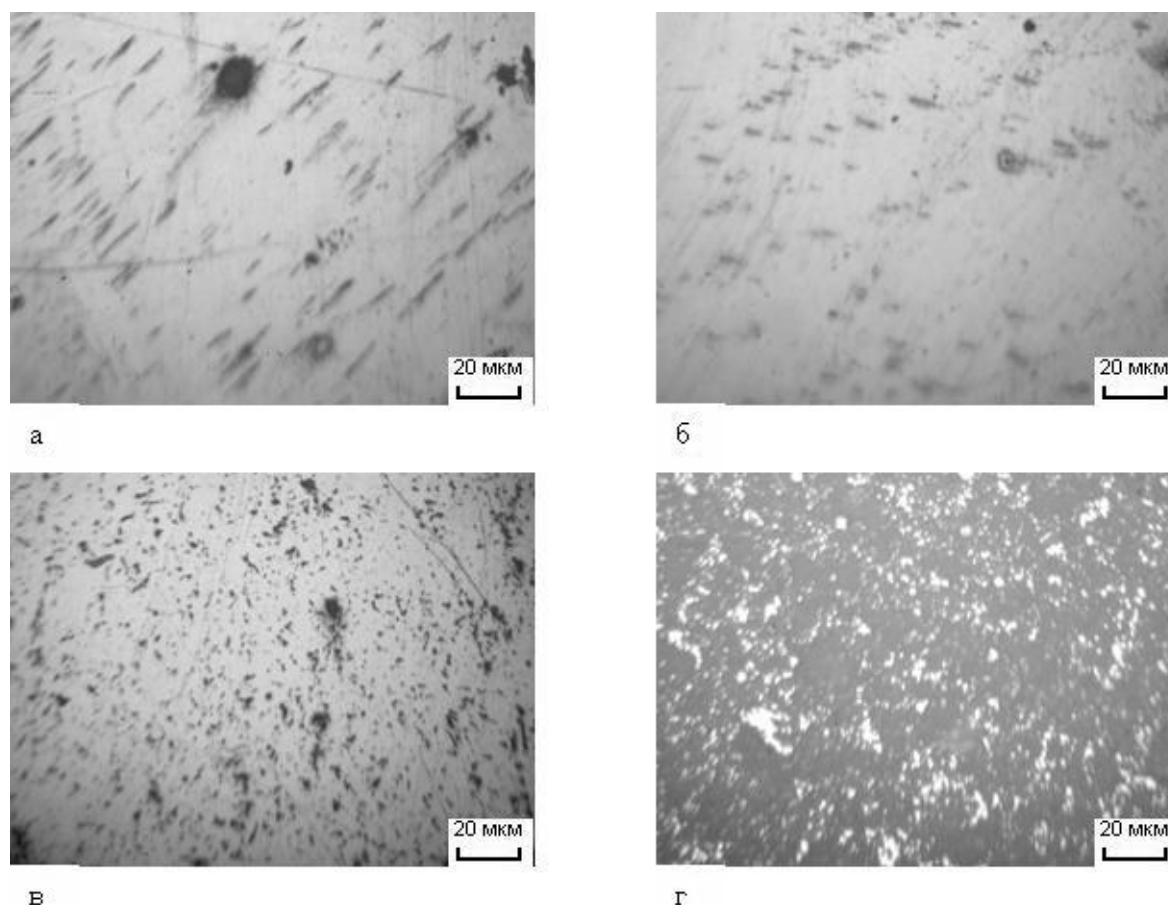


Рис. 6. Фотографии микрошлифов образцов вольфрама W (0,2 мас. % Ni), спеченных с добавками НП вольфрама, %: а) 0; б) 5; в) 20; г) 100

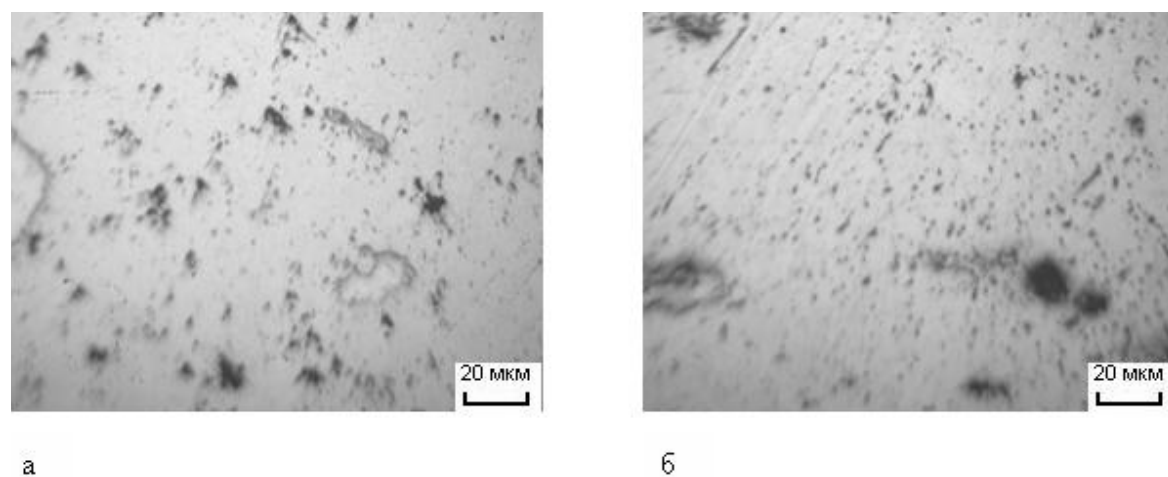


Рис. 7. Фотографии микрошлифов спеченных образцов порошков вольфрама с добавкой 1 % НП никеля: а) грубодисперсный порошок; б) НП

приведены результаты исследований по спеканию нанопорошка вольфрама и по влиянию на этот процесс добавки 1 % нанодисперсного порошка никеля. Фотография шлифа образца, спеченного из данного материала, представлена на рис. 7, б. Образцы, спрессованные и спеченные из порошковой смеси 99 % нанопорошок W – 1 % нанопорошок Ni имеют микротвердость более 4000 МПа.

Таблица 4. Плотность, усадка и микротвердость образцов, спеченных из нанопорошков вольфрама и никеля

Состав	ρ_r , г/см ³	$\rho_{сп}$, г/см ³	Θ , %	γ , %	HV, МПа
100 % НП W	19,30	11,75	60,88	1,6	2580
99 % НП+1 % НП Ni	19,08	15,56	81,55	12,6	4028

Обсуждение результатов

Хорошо известно сильное активирующее влияние легирования никелем на процесс спекания грубодисперсного порошка вольфрама; оптимальная концентрация никеля составляет около 0,2 % [4]. Именно такой порошок вольфрама использовали в настоящей работе для исследований. Видимо поэтому не происходило заметной активации спекания при добавлении в шихту нанопорошка вольфрама, если судить об этом по величине усадки и плотности спеченного материала.

Известно [7], что рост площади межчастичных контактов при спекании в зависимости от механизмов массопереноса может не сопровождаться сближением частиц, то есть заметной усадкой и повышением плотности, однако прочность спеченного материала возрастает. Косвенно на это указывает рост микротвердости при введении в шихту небольших количеств нанопорошка (рис. 2, б). Введение большого количества нанопорошка вызывает значительное уменьшение плотности и, как следствие, понижение твердости спеченного материала. Это может быть связано с плохой уплотняемостью самого нанопорошка, наличия в нем оксидов, уменьшением содержания никеля, как активирующей добавки и др.

Полученные результаты показывают, что введение в вольфрамовый порошок нанопорошка никеля весьма эффективно активирует процесс спекания, причем этот эффект выше, чем от легирования никелем грубодисперсного вольфрамового порошка: если плотность спеченного грубодисперсного вольфрама, легированного 0,2 % Ni, при исследованном режиме спекания составляет 79 %, то плотность спеченного при таких же условиях грубодисперсного вольфрамового порошка с добавкой 1 % НП никеля достигает 87 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. — М.: Металлургия, 1991. — 432 с.
2. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. — М.: МИСИС, 2005. — 432 с.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. — М.: Академкнига, 2007. — 398 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.

Выводы

1. Исследованы процессы прессования и спекания смесей грубодисперсного порошка вольфрама, легированного никелем, с добавками нанодисперсного электровзрывного вольфрамового порошка и порошковой шихты на основе нанодисперсного порошка вольфрама, содержащей нанодисперсные добавки никеля.
2. Показано, что грубодисперсный порошок вольфрама обладает низкой уплотняемостью и формруемостью. Еще более низкой прессуемостью обладает этот порошок с добавкой НП вольфрама и сам нанопорошок без добавок. Прессование таких порошков в пресс-формах возможно только с применением пластификаторов.
3. Показано, что добавка до 10 мас. % вольфрамового нанопорошка к грубодисперсному активирует процесс спекания прессовок. Об этом свидетельствует повышение твердости образцов, спеченных из грубодисперсного вольфрама с добавками НП вольфрама. При содержании НП более 10 мас. % твердость уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением плотности образцов.
4. Несмотря на повышенную активность нанодисперсных порошков, температура 1450 °С недостаточна для спекания исследованного электровзрывного нанопорошка вольфрама.
5. Установлено, что добавление нанодисперсного порошка никеля в нелегированный порошок вольфрама в количестве до 1 % более эффективно активирует процесс спекания, чем предварительное легирование вольфрамового порошка никелем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-08-12077-офи.

5. Опыт обобщенной теории спекания / Под ред. Г.В. Самсонова и М.М. Ристича. — Белград: Международная группа по изучению спекания, 1974. — 285 с.
6. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / Под ред. А.П. Ильина. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. — 148 с.
7. Гегузин Я.Е. Физика спекания. — М.: Наука, 1984. — 312 с.

Поступила 19.09.2008 г.