

05.1

Сверхпрочные нанодисперсные вольфрамовые псевдосплавы, полученные методом механоактивации и электроимпульсного плазменного спекания

© В.Н. Чувильдеев, А.В. Москвичева, Г.В. Баранов, А.В. Нохрин,
Ю.Г. Лопатин, В.Ю. Белов, Ю.В. Благовещенский, С.В. Шотин

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (НИФТИ ННГУ) ФГУП „Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики“ (ФГУП „РФЯЦ — ВНИИЭФ“), Саров, Нижегородская обл.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), Москва
E-mail: nokhrin@nifti.inn.ru

Поступило в Редакцию 4 июня 2009 г.

Проведены исследования структуры и механических свойств нанодисперсных вольфрамовых псевдосплавов системы W–Ni–Fe. Установлено, что зависимость плотности псевдосплава от температуры нагрева имеет немонотонный характер с максимумом, соответствующим оптимальной температуре спекания. Исследовано влияние режимов твердофазного электроимпульсного плазменного спекания на структуру и механические свойства механоактивированных псевдосплавов W–Ni–Fe. Показано, что методами планетарного размола и высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания возможно создание сверхпрочных вольфрамовых сплавов, механические свойства которых существенно превосходят аналогичные свойства стандартных сплавов.

PACS: 61.43.Gt, 61.66.Dk, 61.72.Cc, 62.20.fg, 81.05.Bx, 81.07.Bc, 81.20.Ev

Псевдосплавы — материалы с ограниченной взаимной растворимостью, представляют большой интерес и с точки зрения их приложений, и в качестве уникальных объектов для исследования физико-химических и деформационных процессов, происходящих на межфазных и межзеренных границах.

Псевдосплавы системы W–Ni–Fe (ВНЖ) с повышенными механическими свойствами могут быть использованы как материалы для изготовления изделий и конструкций со специальными свойствами и силовых конструкций повышенной надежности [1–3]. Кроме того, псевдосплавы ВНЖ могут использоваться при изготовлении контейнеров защиты от радиоактивного и рентгеновского излучений, в устройствах для утилизации ядерных отходов, гамма-дефектоскопов, электродов контактных сварочных машин и др. [1].

До настоящего времени единственной технологией, позволяющей получать объемные изделия из ВНЖ, была технология жидкофазного спекания [3]. Материалы, полученные по этой технологии, отличаются, как правило, существенной неоднородностью структуры и, как следствие, недостаточным уровнем механических свойств [2–4].

В этой связи представляет большой интерес создание технологии твердофазного спекания тугоплавких псевдосплавов на основе вольфрама и повышение их механических свойств за счет формирования нанодисперсной структуры [5,6].

В настоящей работе в качестве объектов исследования выступали промышленные псевдосплавы 95 wt.%W–3.5 wt.%Ni–1.5 wt.%Fe (ВНЖ-95). Формирование нанодисперсной структуры в образцах псевдосплава ВНЖ-95 (начальный размер W-частиц 4–5 μm) проводилось путем механоактивации в высокоэнергетической планетарной мельнице с ускорением мелющих тел более 50 g. Предварительное механическое смешивание компонентов осуществлялось в биконическом смесителе в течение 5 h (скорость вращения $V_m = 46 \text{ rev/min}$). Время механоактивации составляло $t_m = 20 \text{ min}$, частота вращения барабанов составляла 1450 rev/min. Контейнеры и мелющие шары $\varnothing 6\text{--}10 \text{ mm}$ были выполнены из псевдосплава ВНЖ-95 для устранения натира посторонних примесей. Соотношение масс шаров и механоактивируемой шихты составляло 10:1.

Перед спеканием полученные нанодисперсные порошки подвергались предварительному прессованию в специальных пресс-формах гидростатическим давлением 50 МПа.

Спекание полученных материалов (порошков) проводили методами традиционного свободного спекания (серия № 1) и методом электроимпульсного плазменного спекания (в иностранной литературе — Spark Plasma Sintering [7]) (серия № 2).

Свободное спекание образцов серии № 1 в среде водорода проводили по двухступенчатому режиму — нагрев со скоростью $25^\circ\text{C}/\text{min}$ до 950°C , выдержка при этой температуре в течение 2 h и нагрев до температуры спекания со скоростью $V_h = 5^\circ\text{C}/\text{min}$. Температура 30-минутного спекания в водороде варьировалась в интервале от $T = 1000$ до 1500°C . Электроимпульсное плазменное (ЭИП) спекание образцов нанодисперсных порошков серии № 2 осуществлялось на установке SPS-625 (SYNTEX INC.) в вакууме. Температура спекания варьировалась в интервале от 900 до 1300°C . Нагрев образцов осуществлялся импульсами тока длительностью 3.3 ms. Скорость спекания образцов варьировалась в интервале от 50 до $300^\circ\text{C}/\text{min}$. Спекание проводилось при приложении давления 50 – 70 МПа.

Исследования структуры спеченных псевдосплавов проводились на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6490 с рентгеновским микроанализатором INCA 350. Измерение плотности (ρ) образцов осуществлялось методом гидростатического взвешивания с помощью аналитических весов АДВ-200М. Точность измерения плотности составляла ± 0.01 g/cm³. Для исследования механических свойств спеченных образцов использовалась методика релаксационных испытаний, позволяющая определять в испытаниях на сжатие величину предела макроупругости (σ_0) и физического предела текучести (σ_y) [8]. Для измерений использовались цилиндрические образцы диаметром 3 mm и высотой 6 mm. Точность измерения σ_0 и σ_y составляла ± 20 МПа.

Исследования структуры порошка в состоянии после высокоэнергетической механоактивации показывают, что средний размер частиц вольфрама не превышает 100 nm. Зависимости среднего размера частиц вольфрама и плотности сплава от температуры спекания представлены на рис. 1, а. Из рисунка видно, что увеличение температуры нагрева приводит к быстрому росту зерна — в сплавах, спеченных при $T = 1100$ и 1300°C , средний размер зерна составляет 1.5 и 4.4 μm соответственно, что более чем на порядок превышает средний размер частиц вольфрама в исходном состоянии. После спекания при $T = 1450^\circ\text{C}$ средний размер частиц вольфрама составляет 22 μm .

Зависимость плотности сплава от температуры спекания нанодисперсного сплава ВНЖ-95 имеет ярко выраженный двухстадийный характер — увеличение температуры спекания от 1100°C до $T_1 \sim 1300^\circ\text{C}$

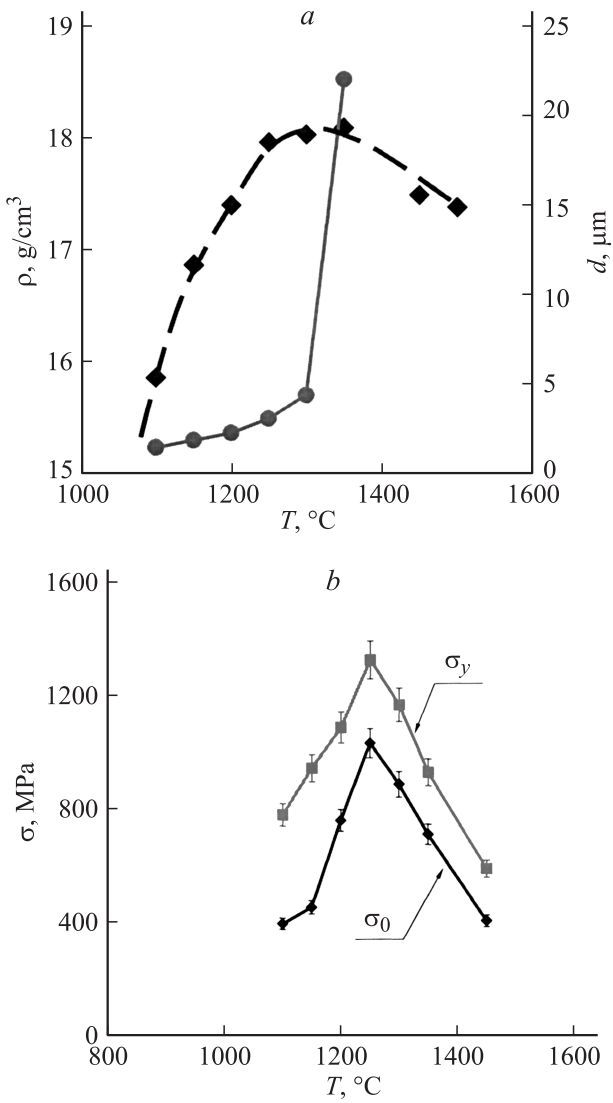


Рис. 1. Зависимость плотности, размера зерна (а) и механических свойств (b) от температуры свободного спекания псевдосплава ВНЖ-95, подвергнутого высокоэнергетической механоактивации.

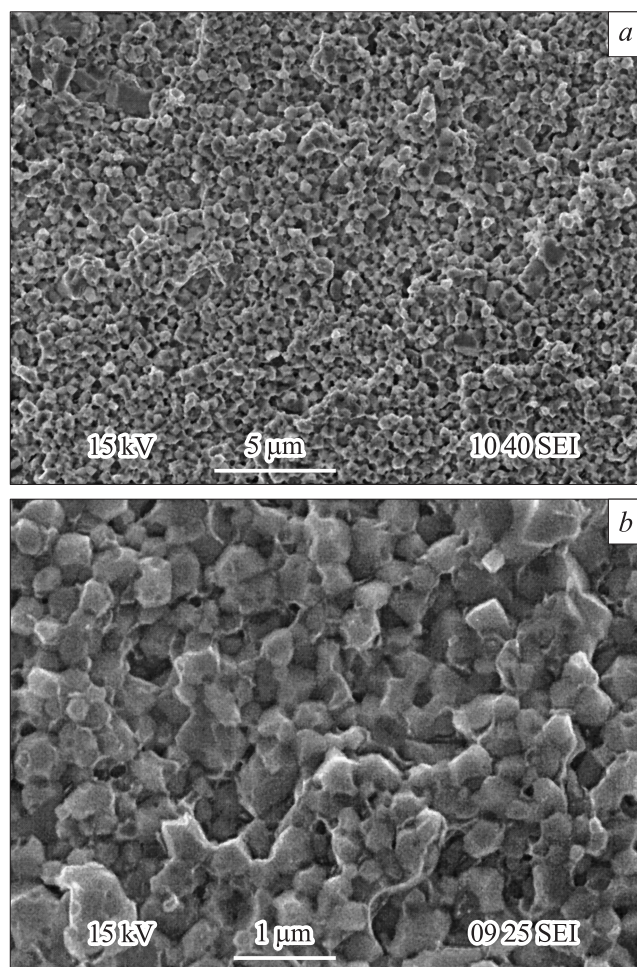


Рис. 2. Макроструктура (а) и микроструктура (b) нанодисперсных вольфрамовых псевдосплавов, полученных методом высокоэнергетической механоактивации и методом электроимпульсного плазменного спекания „Spark Plasma Sintering“. Растровая электронная микроскопия. Излом образца ВНЖ-95 после спекания при температуре 1100°С.

Механические свойства (предел макроупругости σ_0 , предел текучести σ_y , предел прочности σ_t , относительное удлинение δ) стандартных крупнозернистых (КЗ) сплавов серии ВНЖ и механически активированных ультрадисперсного (УДП) и нанодисперсного (НД) сплавов ВНЖ-95, полученных методами свободного и электроимпульсного плазменного спекания

Сплав	ρ , г/см ³	σ_0 , МПа	σ_y , МПа	σ_t , МПа*	δ , %*
КЗ ВНЖ-90 [2]	16,9–17,1	450–550	650–700	950–1000	15–20
КЗ ВНЖ-95 [2]	18,0–18,1	550–600	680–700	930–950	10–15
КЗ ВНЖ-97,5 [2]	18,5–18,7	–	700–730	700–750	1
КЗ ВНЖ-90 [4]	17,01–17,09	–	358–452	560–604	20,4–20,9
КЗ ВНЖ-92 [9]	–	400–450	700–800	–	25–29
УДП ВНЖ-88 [10]	16,60	–	–	894	30
УДП ВНЖ-93 [10]	17,52	–	–	996	23
УДП ВНЖ-95 [10]	17,98	–	–	916	11
УДП ВНЖ-94 [11]	–	–	600–650	900	23
УДП ВНЖ-95 (свободное спекание)	18,02	1000	1300	–	≥ 10 (осадка)
НД ВНЖ-95 (ЭИП-спекание)	18,05	1500	1900	–	≥ 10 (осадка)
	17,90	2250	2500	–	$\leq 0,2$ (осадка)

* — результаты испытаний на растяжение.

приводит к повышению плотности от 15.86 до 18.02 g/cm³ (от 87.6 до 99.6% от теоретической плотности сплава). Дальнейшее увеличение температуры спекания до 1450–1500°С приводит к понижению плотности до 17.37–17.48 g/cm³ (96.0–96.6% от теоретической плотности сплава).

График зависимости предела макроупругости (σ_0) и предела текучести (σ_y) механоактивированного псевдосплава от температуры спекания представлен на рис. 1, *b*. Из рисунка видно, что зависимости $\sigma_0(T)$ и $\sigma_y(T)$ имеют двухстадийный характер; максимум механических свойств ($\sigma_0 = 1030$ МПа, $\sigma_y = 1320$ МПа) достигается в материале, спеченном при $T = 1250^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению прочности материала.

Исследование структуры и свойств образцов, полученных методом ЭИП-спекания, показывает, что высокоскоростное спекание не приводит к заметному изменению среднего размера частиц сплава. В сплаве, спеченном при $T_1 = 1100^\circ\text{C}$, средний размер зерна составляет ~ 500 nm (рис. 2).

На рис. 3, *a* представлены зависимости плотности нанодисперсных вольфрамовых псевдосплавов ВНЖ-95, полученных методом высокоэнергетической механоактивации в планетарной мельнице и последующего электроимпульсного плазменного спекания. Из рисунка видно, что оптимальная температура ЭИП-спекания при скорости нагрева $V_h = 100^\circ\text{C}/\text{min}$ составляет $T_1 \sim 1100^\circ\text{C}$. Следует отметить, что уменьшение скорости нагрева приводит к смещению оптимальной температуры спекания в область более высоких значений: оптимальная температура ЭИП-спекания при скорости нагрева $50^\circ\text{C}/\text{min}$ составляет $T_1 = 1200^\circ\text{C}$. Максимальная плотность материала (18.05 g/cm³, что соответствует 99.7% от теоретической плотности) достигнута после нагрева со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{min}$ до $T = 1200^\circ\text{C}$ и выдержки при этой температуре в течение 3 min при давлении 70 МПа.

На рис. 3, *b* представлены графики зависимости механических свойств нанодисперсного псевдосплава ВНЖ-95 от температуры спекания при скорости нагрева $100^\circ\text{C}/\text{min}$. Полученные зависимости $\sigma_0(T)$ и $\sigma_y(T)$ являются двухстадийными. Максимальная прочность псевдосплава ($\sigma_0 = 2250$ МПа, $\sigma_y = 2500$ МПа) достигается после ЭИП-спекания со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{min}$ при температуре $T = 925\text{--}950^\circ\text{C}$. При этом пластичность (при испытании на сжатие при

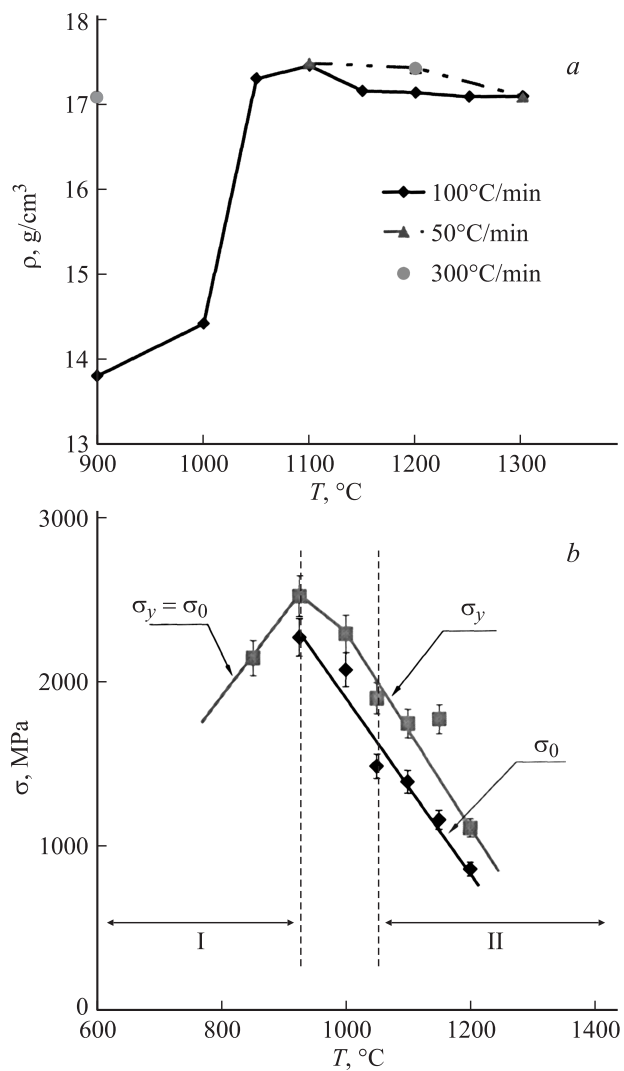


Рис. 3. Зависимость плотности (*a*) и механических свойств (*b*) от температуры электроимпульсного плазменного спекания псевдосплава ВНЖ-95, подвергнутого высокоэнергетической механоактивации (I — область хрупкого разрушения сплава, II — область, в которой разрушения сплава при осадке не происходит).

комнатной температуре) сплава мала и не превышает 0.2–0.5%. Спекание ЭИП-методом при более высоких температурах (более 1050°C) дает более низкие прочностные свойства псевдосплава ($\sigma_0 \leq 1500$ МПа, $\sigma_y \leq 1900$ МПа), но обеспечивает повышенную пластичность материала при испытании на сжатие — образцы не разрушаются после осадки $\sim 10\%$.

Сопоставление полученных результатов с данными по механическим свойствам стандартных крупнозернистых сплавов показывает (см. таблицу), что разработанные сплавы ВНЖ-95 по величине предела упругости и предела текучести превосходят стандартные и современные аналоги [2,4,9–11] примерно в 3 раза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 08-02-99047-р_офи, 08-08-99142-р_офи, 09-02-01368, 09-03-01152), НОЦ-ФГНС ННГУ и НОЦ Нанотехнологии ННГУ, фонда CRDF и Минобразования РФ (грант № RUX0-001-NN-06/ВРЗСО1), Аналитической ведомственной целевой программы Минобрнауки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)“ (проекты № 2.1.2/5271, № 2.1.1/6292, № 2.1.1/711).

Список литературы

- [1] *Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В.* Металловедение вольфрама. М.: Металлургия, 1978. 104 с.
- [2] *Тихий Г.А.* Структура, свойства и технология получения тугоплавких псевдосплавов W–Ni–Fe и Mo–Cu при использовании механоактивированной наноразмерной порошковой шихты. Автореф. дис. к.т.н. Самара: ГОУ ВПО „Самарский государственный технический университет“, 2008. 23 с.
- [3] *Поварова К.Б., Макаров П.В., Ратнер А.Д.* и др. // *Металлы.* 2002. № 4. С. 39–48.
- [4] *Green E.C., Jones D.J., Pitkin W.R.* // *Symposium of Powder Metallurgy.* 1954. Special Report N 58. P. 253–256.
- [5] *Поварова К.Б., Алымов М.И., Гаврилин О.С.* и др. // *Металлы.* 2007. № 6. С. 65–72.
- [6] *Поварова К.Б., Алымов М.И., Гаврилин О.С.* и др. // *Металлы.* 2008. № 1. С. 65–69.
- [7] *Munir Z.A., Anselmi-Tamburni U.* // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 21. P. 763–777.

- [8] Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Копылов В.И. // Металлы. 2003. № 3. С. 70–81.
- [9] Krock R., Shepard H. // Trans. Met. Soc. AIME. 1963. V. 227. N 5. P. 1127–1134.
- [10] Lee K., Cha S.I., Ryu H.J., Hong S.H. // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 452–453. P. 55–60.
- [11] Humail I.S., Akhatra F. et al. // Int. J. Ref. Met. Hard. Mater. 2007. V. 25. P. 380–385.