

05

Электрoимпульсное („искровое“) плазменное спекание нанопорошков вольфрама и W+5%Ni, полученных методом высокоэнергетической механоактивации

© Е.А. Ланцев, Н.В. Малехонова, А.В. Нохрин, К.Е. Сметанина, А.А. Мурашов,
Г.В. Щербак, А.В. Воронин, А.А. Атопшев

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603105 Нижний Новгород, Россия
e-mail: elancev@nifti.unn.ru, malekhonova@nifti.unn.ru

Поступило в Редакцию 2 июня 2023 г.

В окончательной редакции 2 сентября 2023 г.

Принято к публикации 21 сентября 2023 г.

Исследованы механизмы высокоскоростного электрoимпульсного („искрового“) плазменного спекания нанопорошков вольфрама и порошковой композиции W+5 wt.% Ni, полученных методом высокоэнергетической механоактивации. Исследован фазовый состав, параметры микроструктуры, твердость и трещиностойкость полученных образцов. Показано, что образцы имеют высокую относительную плотность, малый размер зерна и повышенную твердость. Установлено, что при спекании механоактивированных нанопорошковых композиций W+5 wt.% Ni происходит образование прочных карбидных и интерметаллидных фаз $Me_xW_yC_z$ и Me_xW_y , а также оксидов MeO. Одновременное увеличение содержания данных фаз и уменьшение размера зерна приводит к немономонному характеру зависимости энергии активации электрoимпульсного плазменного спекания от времени высокоэнергетической механоактивации. Показано, что основным механизмом электрoимпульсного плазменного спекания вольфрама и сплава W+5 wt.% Ni является ползучесть по Коблу.

Ключевые слова: вольфрам, механическая активация, нанопорошки, электрoимпульсное плазменное спекание, плотность, размер зерна, диффузия.

DOI: 10.61011/JTF.2023.11.56486.143-23

Введение

Тяжелые вольфрамовые сплавы (ТВС) обладают сочетанием одновременно повышенной прочности и пластичности при комнатной температуре [1,2], высокой радиационной стойкостью и другими свойствами. Промышленные вольфрамовые сплавы с 90–95% W, полученные методом обычного жидкофазного спекания, имеют плотность 17–19 г/см³, предел прочности до 1000 МПа и относительное удлинение до 25–30% при комнатной температуре. Дополнительное деформационное упрочнение позволяет повысить предел прочности до 1400–1600 МПа при сохранении удовлетворительной пластичности [3].

Традиционные технологии деформационного упрочнения ТВС в настоящее время подошли к пределу своих возможностей, и для дальнейшего повышения свойств ТВС часто используются современные технологии порошковой металлургии [4]. Активно развиваются современные методы получения нанопорошковых композиций на основе вольфрама [5] и создаются новые методы спекания мелкозернистых ТВС.

Одним из перспективных способов получения ТВС является технология электрoимпульсного („искрового“) плазменного спекания (ЭИПС), которая представляет собой способ высокоскоростного горячего прессования [6]. Возможность спекать материалы при очень

высоких скоростях нагрева (до 2500°С/min) позволяет снизить скорость роста зерен и изготавливать мелкозернистые ТВС с высокой прочностью и твердостью [7,8].

Совместное применение технологии высокоэнергетической механоактивации (ВМА) и ЭИПС позволяет обеспечить рекордное повышение прочности и твердости ТВС [9]. Результаты работ [10,11] свидетельствуют о возможности образования при ВМА сильно пересыщенного твердого раствора вольфрама в γ -фазе на основе никеля, что приводит к появлению некоторых неожиданных эффектов. Особого внимания заслуживает эффект немономонной зависимости плотности от температуры спекания [8,12], а также эффект снижения энергии активации спекания нанопорошков. С практической точки зрения важным является результат повышения твердости, статической и динамической прочности ТВС полученных совместным применением методов ВМА и ЭИПС [13,14].

В настоящее время чистый вольфрам и ТВС активно исследуются как перспективные материалы для взаимодействующих с плазмой термо- и радиационно-стойких элементов международного термоядерного экспериментального реактора (ITER) [15–17]. Поскольку границы зерен являются стоком для избыточных дефектов, разработчики рассчитывают, что нано- и мелкозернистые ТВС с малой добавкой Ni, который обладает достаточно высокой температурой плавления и малым сечением

(радиусом) захвата нейтронов, будут широко применяться в ядерной энергетике (см., например, [18]).

Следует также обратить внимание на обнаруженный в работе [19] эффект псевдонеполного твердофазного смачивания никелем границ зерен вольфрама. Этот эффект открывает большие перспективы в решении задачи создания технологии эффективного твердофазного спекания ТВС, основной проблемой которой является плохое растекание (смачиваемость) зерен вольфрама твердой γ -фазой.

Таким образом, ТВС на основе вольфрама являются перспективными материалами для применений в машиностроении и ядерной энергетике, что обуславливает практическую актуальность настоящей работы. Целью настоящей работы является исследование процессов высокоскоростного спекания образцов чистого вольфрама и вольфрамового сплава W+5%Ni, а также изучение параметров микроструктуры и механических свойств полученных образцов.

1. Описание экспериментальной установки

В качестве объектов исследования выступали промышленные порошки вольфрама и порошковая композиция α -W+5 wt.% Ni. Использовались порошки вольфрама со средним размером частиц 3–5 μm и порошки никеля со средним размером частиц по Фишеру 20 μm . Исходные крупнозернистые композиции получали путем перемешивания порошков W и Ni в стандартном бикоиническом смесителе. Время перемешивания составляло 15 h, скорость перемешивания — 100 rev/min. ВМА порошков W и W+5% Ni проводилась в планетарной мельнице АПФ-3 (Россия). Ускорение мелющих тел составляло 60 g, скорость перемешивания — 1450 rev/min. Контейнер и мелющие шары \varnothing 10 mm были изготовлены из стали ШХ-15. ВМА длительностью 1, 5, 12 и 20 min осуществлялась в среде аргона с добавлением этилового спирта.

Предварительное компактирование цилиндрических образцов массой 8 g, диаметром 12 mm и высотой 5 mm проводилось с помощью стальной пресс-формы. Для удаления избыточного кислорода, адсорбированного на поверхности наночастиц, прессовки отжигались в среде водорода при 900°C в течение 1 h. ЭИПС отожженных прессовок осуществлялось при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625. Образцы спекались в режиме непрерывного нагрева со скоростью 25°C/min до температуры спекания T_s с последующим охлаждением в свободном режиме. Нагрев осуществлялся за счет пропуска импульсов постоянного тока, проходящих через графитовую пресс-форму в течение 12 раз по 3 ms с последующим перерывом 2 раза по 3 ms. Выдержка при температуре T_s отсутствовала. Одноосное давление (70 МПа) прикладывалось к образцам одновременно с началом нагрева. Температура определялась оптическим

пирометром CHINO IR-АН, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы. Точность определения температуры составляла $\pm 20^\circ\text{C}$. С использованием dilatометра Futaba PulseScale SMM151A, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625, фиксировалась величина эффективной усадки порошков L_{eff} . Для учета вклада термического расширения пресс-формы производился эксперимент по нагреву пустых пресс-форм. Истинная величина усадки (L) определялась по формуле $L(T) = L_{\text{eff}}(T) - L_0(T)$.

Исследования микроструктуры порошков и спеченных образцов проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350. Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводился с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK α , шаг сканирования 0.04°, время экспозиции в точке 2 s). Качественный фазовый анализ проводился в программе „DiffractionEVA“.

Твердость спеченных образцов измерялась на твердомере Qness A60+. Величина нагрузки составила 10 kg. Минимальная трещиностойкость (K_{IC}) рассчитывалась по модели Палмквиста, по длине наибольшей радиальной трещины. При расчете K_{IC} величина модуля упругости вольфрама и сплава W+5% Ni принималась равной $E = 390$ и 372 GPa соответственно.

Перед исследованием микроструктуры и механических свойств образцы спеченных образцов подвергались механической шлифовке и полировке для устранения науглероженного слоя толщиной $\sim 300 - 350 \mu\text{m}$, образующегося из-за диффузии углерода из графитовой пресс-формы в поверхностный слой образца (см. [20]).

2. Описание экспериментальных результатов

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения порошков W и W+5% Ni после различного времени размола. Из рис. 1 видно, что порошки образуют агломераты размером в 80–120 μm , которые постепенно разрушаются в процессе размола. Каждый агломерат после 20 min ВМА состоит из наночастиц W размером 40–70 nm (рис. 1, e).

На рис. 2, a представлены дифрактограммы порошков вольфрама после ВМА различной длительности (1, 5, 12, 20 min), на которых идентифицированы только пики вольфрама. На дифрактограммах порошков W+5% Ni (рис. 2, b) пики никеля четко различимы только на дифрактограмме порошка после ВМА в течение 1 min. На дифрактограммах порошков, подверженных длительной ВМА, пики никеля не различимы на уровне фона. Это может свидетельствовать об интенсивном измельчении частиц никеля и/или намоле частиц никеля на частицы вольфрама в процессе ВМА порошков W+5% Ni. Как известно, чем меньше средний размер частиц порошка, тем шире дифракционные пики (при сохранении

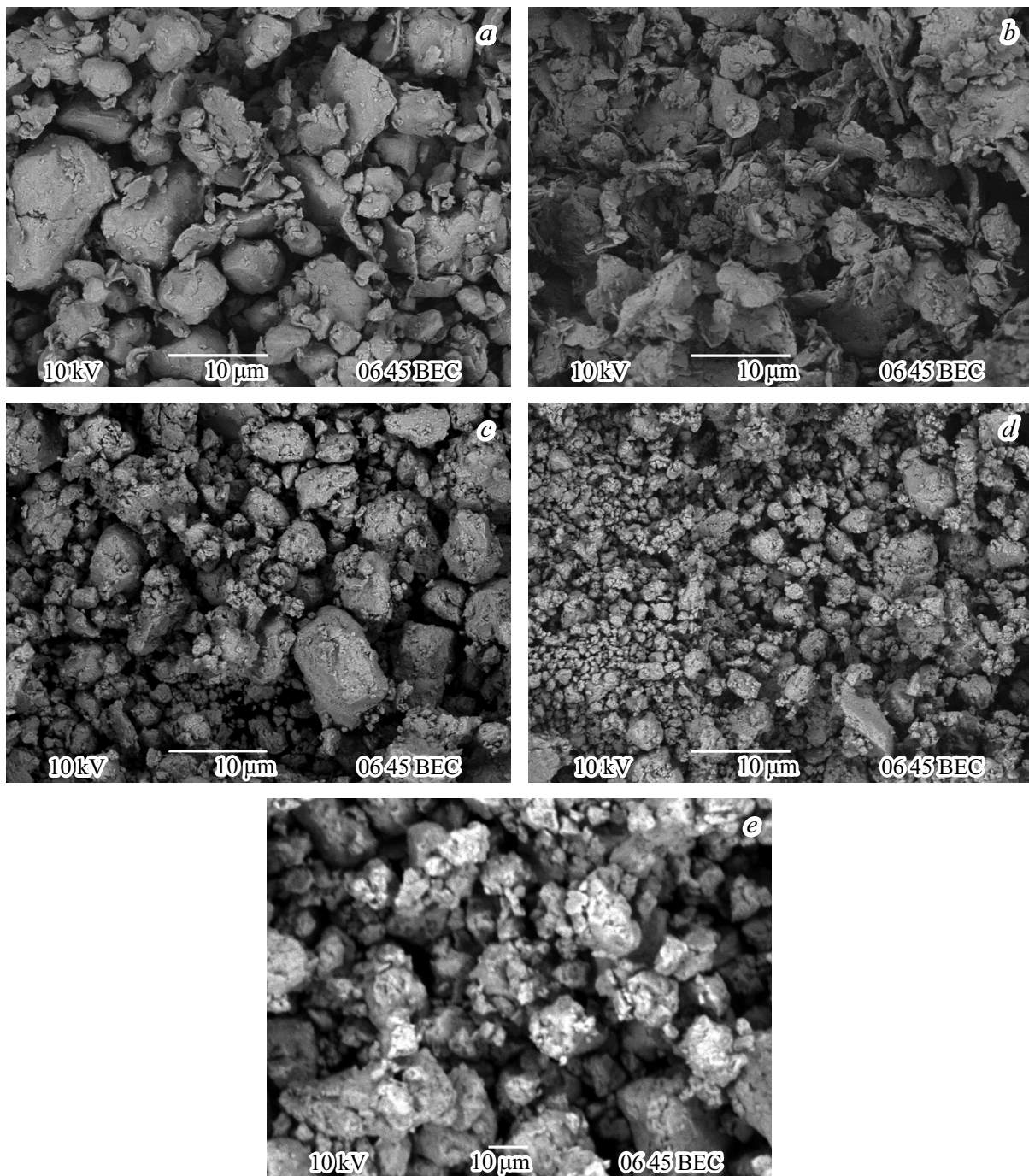


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения порошков W (*a, b*) и W+5% Ni (*c–e*) с различным временем размола: *a, b* — 1, *c–e* — 20 min.

условий съемки), поэтому уширенные дифракционные максимумы Ni становятся неразличимы при неизменной концентрации его в смеси.

На рис. 3 представлен график зависимости величины полуширины на полувисоте рентгеновского пика FWHM (full width at half maximum) от времени ВМА на примере дифракционного максимума (321) вольфрама (при $2\theta \approx 131.2^\circ$). Видно, что с увеличением времени ВМА величина FWHM повышается в обоих случаях, однако

при наличии никеля в порошке это увеличение имеет больший масштаб. Косвенно это может свидетельствовать о том, что в процессе ВМА порошков W+5% Ni происходит намол частиц никеля на частицы вольфрама.

На рис. 4 представлены температурные зависимости усадки L и скорости усадки S порошков W (*a, b*) и W+5% Ni (*c, d*). Зависимость $S(T)$ для порошков вольфрама имеет обычный двухстадийный характер, с максимумом при температуре $\sim 1100^\circ\text{C}$ (рис. 4, *b*).

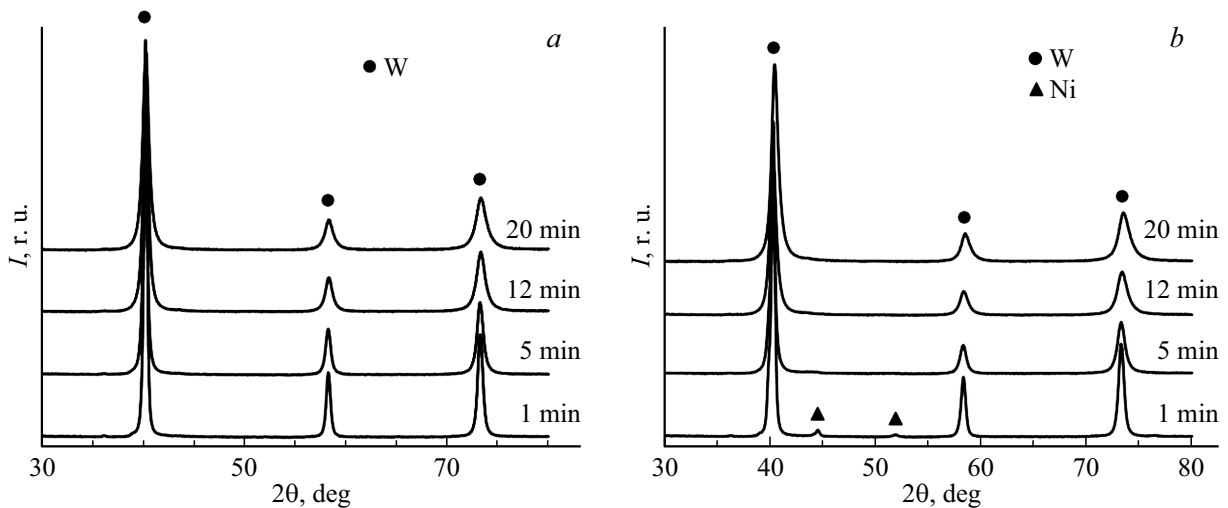


Рис. 2. Диффрактограммы порошков W (a) и W+5%Ni (b) после ВМА. Указаны времена ВМА.

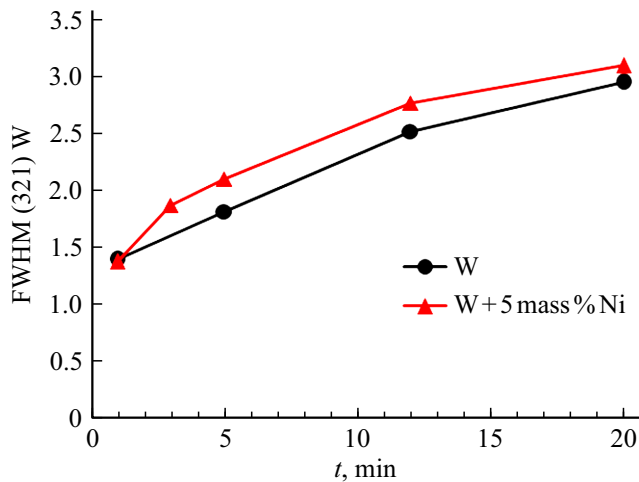


Рис. 3. Зависимость FWHM для пика (321) вольфрама от времени ВМА.

При увеличении времени ВМА порошков вольфрама наблюдается смещение характерных процессов уплотнения в сторону меньших температур. После ВМА в течение 20 min максимум зависимости $S(T)$ наблюдается при температуре 930°C. Одновременно при увеличении времени ВМА от 1 до 20 min наблюдается уменьшение температуры спекания образцов с 1220 до 1050°C (рис. 4, a).

Зависимость усадки от температуры нагрева $S(T)$ для порошков W–5%Ni также имеет двухстадийный характер (рис. 4, d). Стоит отметить, что характер кинетики уплотнения, вид зависимостей $S(T)$ и характерные температуры окончания усадки не зависят от времени ВМА порошков. Окончание процесса усадки механоактивированных порошков W+5%Ni наблюдается при ~1000°C (рис. 4, c). Порошок с наибольшим временем

размола (20 min) характеризуется наибольшей максимальной скоростью усадки ($S_{max} = 0.013$ mm/s).

Характеристики спеченных образцов вольфрама и сплава W+5%Ni представлены в таблице, где видно, что метод ЭИПС позволяет обеспечить высокую относительную плотность ρ/ρ_{th} в образцах на основе вольфрама. Плотность спеченных образцов чистого вольфрама составляет ~96.5%, а внесение никеля в состав исходного порошка вольфрама приводит к увеличению относительной плотности образцов до ~99%.

На рис. 5 представлены результаты электронно-микроскопических исследований изломов спеченных образцов вольфрама и сплава W+5%Ni. Из рис. 5 видно, что средний размер зерен в чистом вольфраме уменьшается с 7.5 до 0.8 μm при увеличении времени размола с 1 до 20 min (рис. 5, a, b). При увеличении времени ВМА с 1 до 20 min средний размер зерен вольфрама в образцах W+5%Ni уменьшается с 1.8 до 0.3 μm (рис. 5, c).

Обобщение результатов РФА показывает, что в процессе ЭИПС происходит образование карбидных и интерметаллидных фаз $\text{Me}_x\text{W}_y\text{C}_z$ и Me_xW_y , а также оксидов MeO (рис. 6, 7). Данный эффект, по нашему мнению, может быть связан с намолотом от стальных шаров и контейнера при ВМА порошков.

Электронно-микроскопические исследования шлифов спеченных образцов (рис. 8) показывают, что при увеличении времени ВМА наблюдается заметное увеличение объемной доли черных областей. По нашему мнению, данные области относятся к тройным карбидам, которые образуются в данных образцах при ЭИПС, что хорошо соответствует результатам РФА (рис. 6, 7). На рис. 8 наиболее крупные индивидуальные частицы отмечены стрелочками. Из рис. 8, d видно, что в образцах, спеченных из порошков с большими временами ВМА, частицы карбидов и интерметаллидов образуют фрагменты микроструктуры размером 10–15 μm , которые на некоторых участках образца формируют микроструктуру „ячеисто-

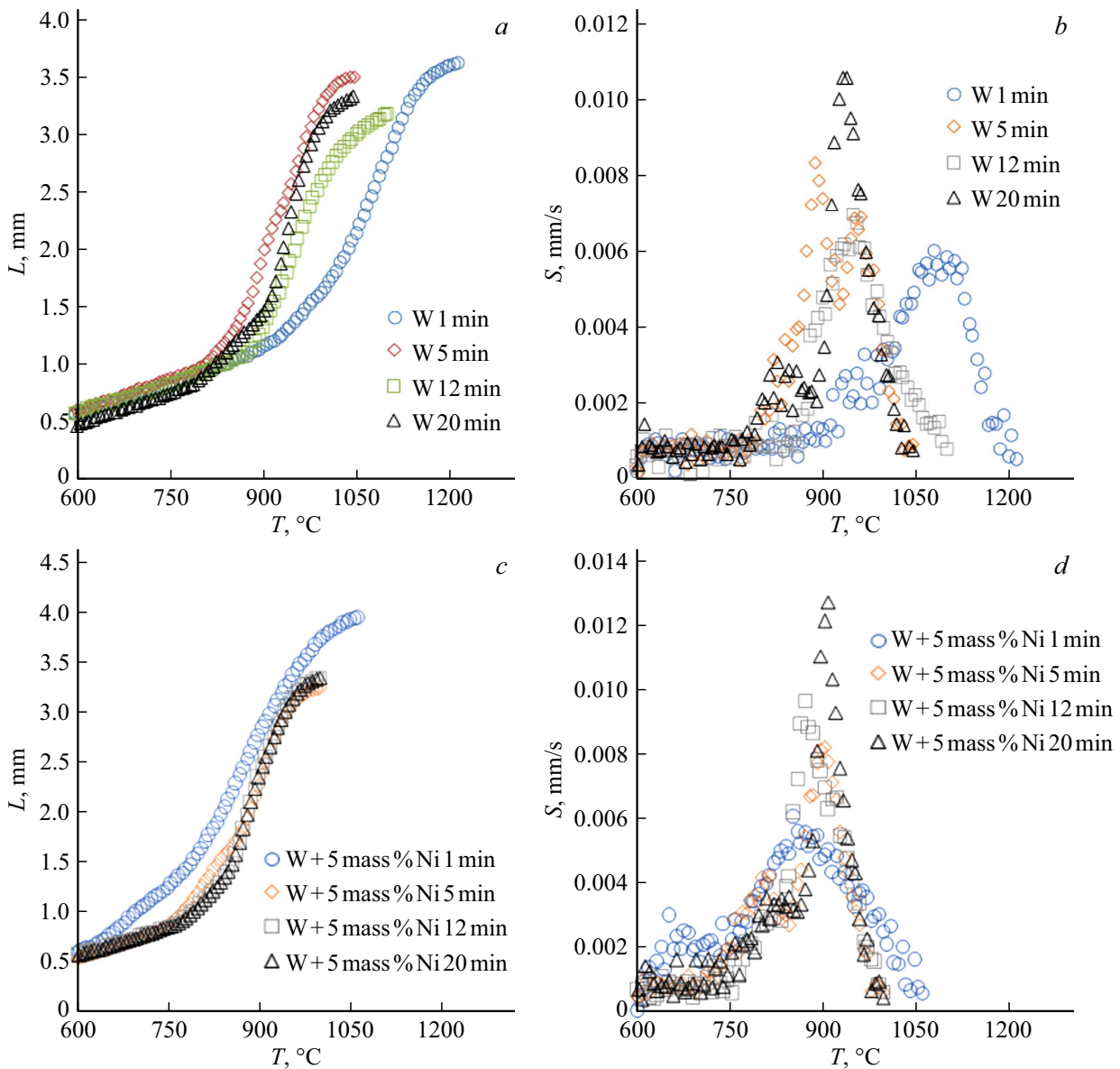


Рис. 4. Температурные зависимости усадки L (*a, c*) и скорости усадки S (*b, d*) порошков W (*a, b*) и $W+5\%Ni$ (*c, d*), полученных методом ВМА различной длительности.

го" типа. На рис. 8, *d* границы таких участков микроструктуры („ячеек“) отмечены пунктирной линией. Внутри таких „ячеек“ размером $10-15\mu m$ располагаются зерна вольфрама, на гранях которых крупные частицы практически отсутствуют. С увеличением времени ВМА число полностью сформировавшихся „ячеек“ увеличивается, а их размер — уменьшается; также наблюдается уменьшение размера индивидуальных частиц карбидов и интерметаллидов.

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что образцы вольфрама имеют твердость $H_v = 3.9 GPa$ и трещиностойкость $5.1 MPa \cdot m^{1/2}$. С увеличением времени ВМА с 1 до 20 min твердость образцов вольфрама повышается с 3.9 до 6.5 GPa. При внесении 5% Ni в порошок W наблюдается увеличе-

ние твердости образцов с 4.8 (время ВМА = 1 min) до 7.6 GPa (время ВМА = 20 min). Трещиностойкость сплава $W+5\%Ni$ не зависит от времени ВМА и составляет $\sim 5.5 MPa \cdot m^{1/2}$ (см. таблицу). Сопоставление полученных результатов с литературными данными [2] показывает, что твердость образцов вольфрамового сплава $W+5\%Ni$ в 1.5–2 раза превышает твердость крупнозернистых промышленных сплавов ВНЖ-95 и их аналогов.

3. Обобщение и анализ экспериментальных результатов

Проанализируем механизмы высокоскоростного спекания механоактивированных нанопорошков W и

Характеристики спеченных образцов

Состав	Время ВМА, min	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\rho/\rho_{\text{th}}, \%$	$d, \mu\text{m}$	H_v, GPa	$K_{\text{IC}}, \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Энергия активации ЭИПС		
							$Q_{\text{II}}, \text{kT}_m$	$Q_{\text{III-1}}, \text{kT}_m$	$Q_{\text{III-2}}, \text{kT}_m$
W	1	1220	96.6	7.2	3.9	—	6.9	13.7	5.7
	5	1050	96.8	1.8	5.2	5.9	14.4	14.8	5.2
	12	1100	95.8	1.4	5.5	5.3	15.5	9.8	5.6
	20	1050	96.3	0.8	6.5	5.1	10	8.5	5
W+5%Ni	1	1060	99.4	1.8	4.8	—	9	6.7	
	5	1000	98.85	0.5	5.8	5.5	11	7.5	
	12	1000	99.24	0.4	6.9	—	21	8.8	
	20	1000	99.19	0.3	7.6	6.2	12	8.6	

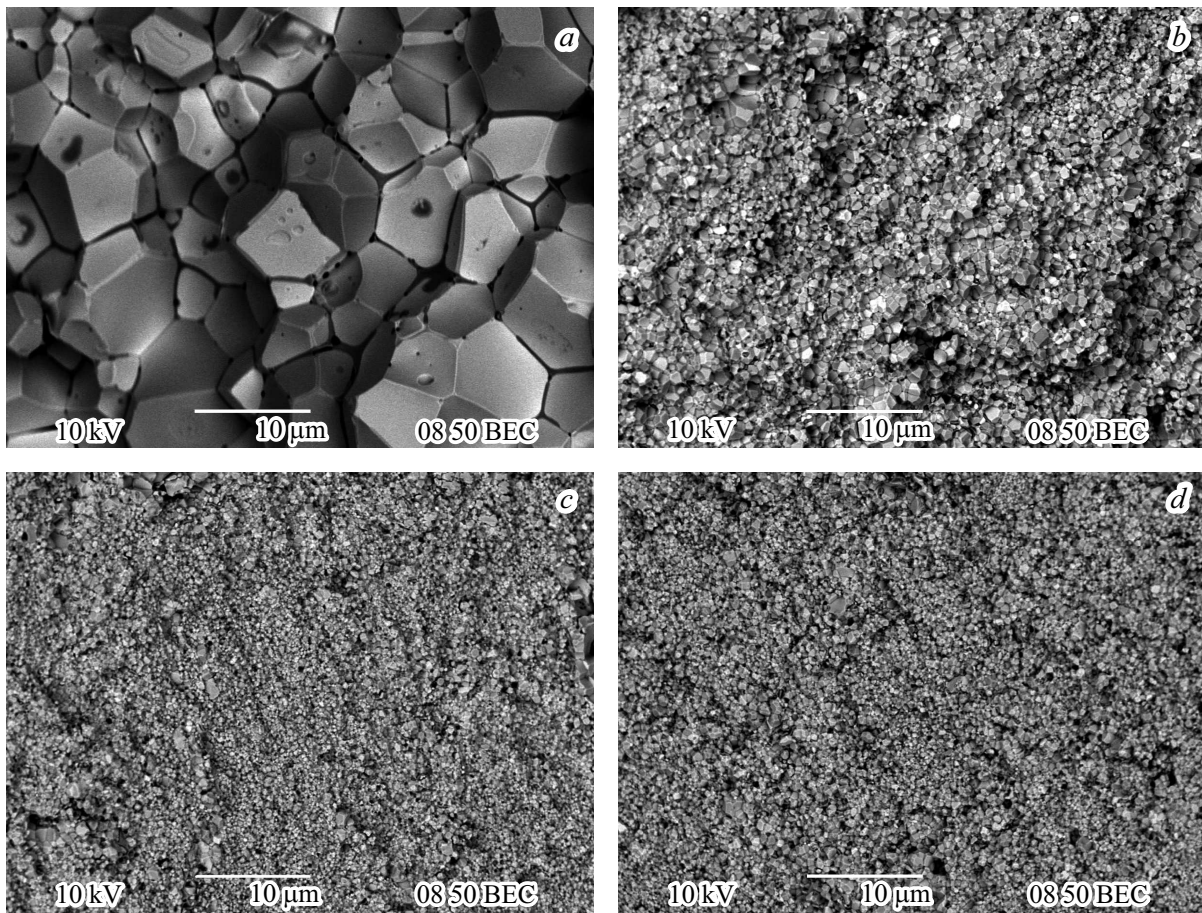


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения образцов W (a, b) и W+5%Ni (c, d), спеченных из порошков с различным временем ВМА: a, c — 1; b, d — 20 min.

W+5%Ni. Как было показано выше, зависимость усадки порошков от температуры нагрева $L(T)$ имеет классический трехстадийный характер (рис. 4) — низкотемпературная стадия I, на которой интенсивность уплотнения мала, стадия интенсивной усадки (стадия II) и высокотемпературная стадия III, на которой скорость

усадки порошков вновь мала [21]. Определим механизмы диффузии, контролирующие процесс уплотнения нанопорошков на каждой из стадий ЭИПС.

Предварительно следует отметить, что в случае ЭИПС нагрев порошковых прессовок из вольфрама и вольфрамового сплава W+5%Ni осуществляется кон-

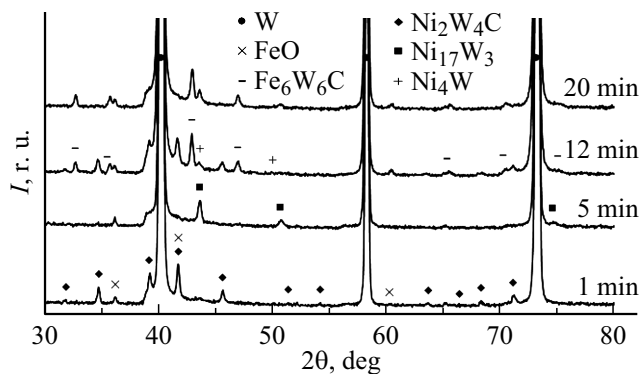


Рис. 6. Результаты РФА образцов W, спеченных из порошков после ВМА различной длительности.

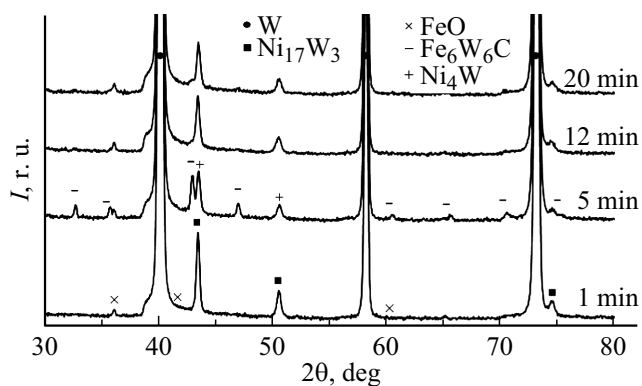


Рис. 7. Результаты РФА образцов сплава W+5%Ni, спеченных из порошков после ВМА различной длительности.

тактной передачей тепла от графитовой пресс-формы. Как известно [7], в случае, когда через порошок проходит электрический ток, напряжение очень велико, а площадь контакта („пятна“) между частицами достаточно мала, могут реализовываться факторы, существенно ускоряющие процесс усадки металлических порошков. К таким факторам, например, можно отнести локальный разогрев и плавление частиц в точке их соприкосновения друг с другом (см., например, [7]). Такие условия часто выполняются, например, в случае высоковольтной электроимпульсной консолидации высокопродящих порошковых материалов [22]. В случае низковольтного ЭИПС вольфрамовых заготовок, помещенных в графитовую пресс-форму под давлением, эти условия одновременно практически никогда не выполняются. Это предположение хорошо согласуется с результатами работы [23], в которой данный вывод был подтвержден на примере ЭИПС микронных порошков вольфрама. Нетепловым влиянием электрического тока на процесс спекания вольфрамовых сплавов также можно пренебречь в связи с малостью его масштаба по сравнению с влиянием температуры и давления [24]. В связи с этим для описания процесса уплотнения порошков W и W+5%Ni можно использовать традиционные подходы,

хорошо описанные в классических монографиях (см., например, [21]), а также модели, созданные для описания процесса спекания материалов в условиях непрерывного нагрева [25,26].

Анализ кинетики уплотнения порошков на стадии интенсивного уплотнения (стадия II) можно провести с использованием модели Янга-Катлера [25], которая описывает начальную стадию неизотермического спекания сферических частиц в условиях одновременного протекания процессов объемной и зернограничной диффузии, а также пластической деформации:

$$\varepsilon^2(\partial\varepsilon/\partial t) = (2,63\gamma\Omega D_v \varepsilon/kTd^3) + (0,7\gamma\Omega b D_b/kTd^4) + (Ap\varepsilon^2 D/kT), \quad (1)$$

где ε — усадка, t — время, γ — свободная энергия, D_v — коэффициент объемной диффузии, D_b — коэффициент зернограничной диффузии, d — размер зерна, p — давление, D — коэффициент диффузии при пластической деформации. В соответствии с [25] угол наклона зависимости $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ соответствует эффективной энергии активации процесса спекания mQ_{s2} , где m — численный коэффициент, зависящий от механизма диффузии ($m = 1/3$ для случая зернограничной диффузии, $m = 1/2$ — для диффузии в кристаллической решетке, $m = 1$ — для вязкого течения (ползучести) материала, T_m — температура плавления материала).

Зависимости $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$, представленные на рис. 9, имеют типичный двухстадийный характер [25]. Средние значения эффективной энергии активации спекания на стадии II (Q_{sII}) представлены в таблице; точность определения эффективной энергии активации Q_{sII} составляет ± 0.3 кДж/моль. При построении зависимостей $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ температура плавления чистого вольфрама принималась равной $T_m = 3695$ К, а температура плавления сплава W+5%Ni принималась равной температуре плавления никеля ($T_m = 1726$ К) [1,2].

Из таблицы видно, что значения эффективной энергии активации спекания образцов близки к энергии активации зернограничной диффузии [27]. Это позволяет предположить, что доминирующим механизмом уплотнения порошков на данной стадии является процесс ползучести по Коблу, интенсивность которого лимитируется зернограничной деформацией. Данный вывод качественно хорошо соответствует результатам работ [11,28–30].

В области высоких температур нагрева, после небольшой „переходной стадии“, на которой интенсивность изменения величины $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T)$ очень мала, угол наклона зависимости $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ (рис. 9) становится отрицательным (стадия III). Это означает, что для оценки энергии активации спекания на стадии III необходимо использовать другие подходы.

В соответствии с [26] оценка энергии активации на стадии III может быть проведена с использованием модели диффузионного растворения пор, находящихся вблизи границ зерен мелкозернистых материалов. Корректность применения данной процедуры

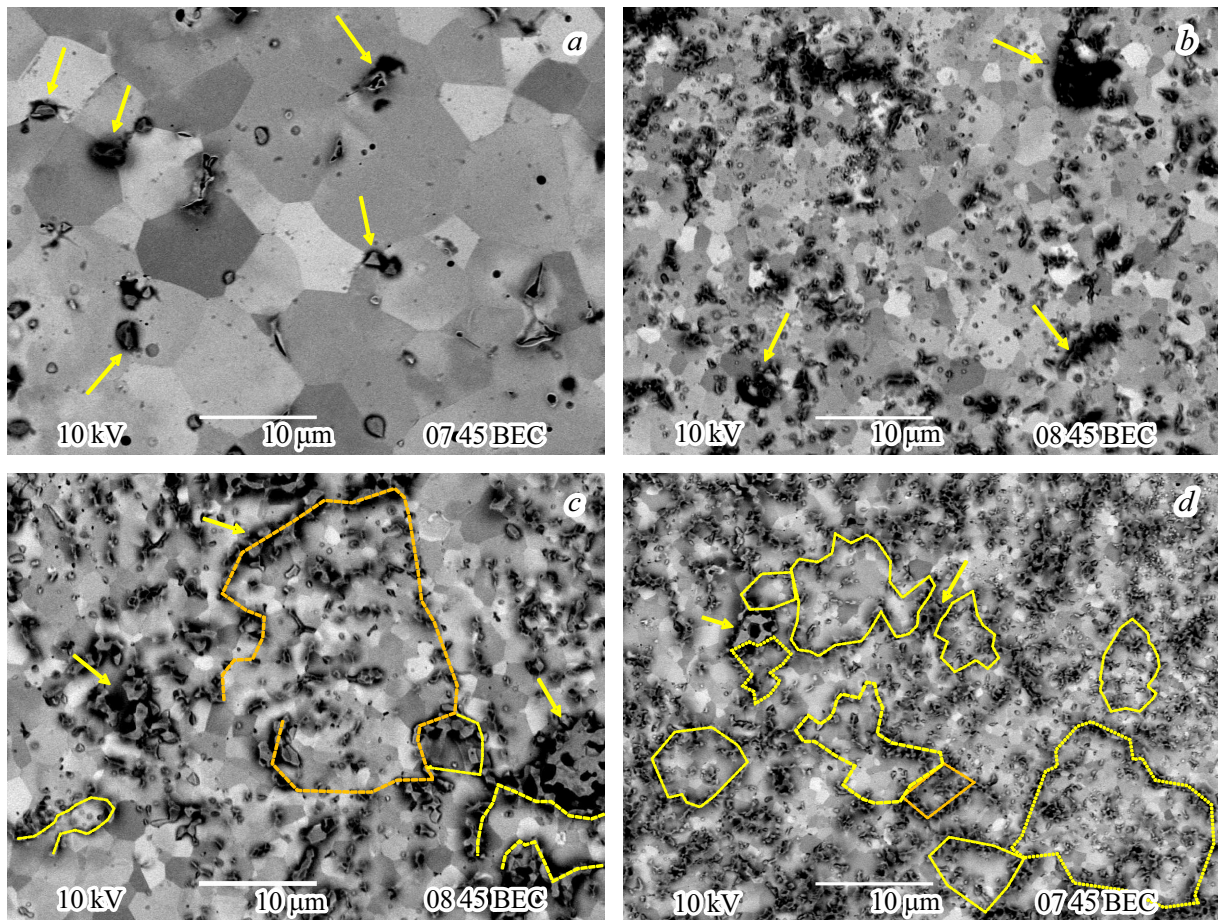


Рис. 8. Электронно-микроскопические изображения образцов W, спеченных из порошков, подвергнутых ВМА длительностью 1 (a), 5 (b), 12 (c) и 20 min (d); с — пунктирными линиями отмечены границы еще не полностью сформировавшихся „чешек“.

для описания процесса ЭИПС порошков вольфрамовых сплавов была ранее продемонстрирована в работах [26,28]. В рамках модели [26] энергия активации спекания Q_{sIII} определяется по углу наклона зависимости $\rho(T)/\rho_{th}$ в двойных логарифмических координатах $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(1 - \rho/\rho_{th})) - T_m/T$, где $\alpha = 0.33$ — коэффициент уплотнения прессовки из порошков (рис. 10). Средняя точность определения энергии активации Q_{sIII} составляет ± 1 кТм.

Зависимость $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th} - 1)) - T_m/T$ для нанопорошков чистого вольфрама на стадии III характеризуется характерным перегибом, свидетельствующим об изменении энергии активации в области „низких“ температур (стадия III-1 с энергией активации Q_{sIII-1}) и в области „высоких“ температур ЭИПС (стадия III-2 с энергией активации Q_{sIII-2}). Увеличение времени ВМА порошков вольфрама приводит к уменьшению энергии активации Q_{sIII-1} с 13.7 кТм (420 кДж/мол) до 8.5 кТм (280 кДж/мол), которая оказывается несколько меньше энергии активации зернограничной диффузии вольфрама (380 кДж/мол [27]). Снижение падения энергии активации на стадии III-2 может быть связано, по нашему мнению, с формированием при ВМА границ зерен с повышен-

ным содержанием избыточного свободного объема [31] и началом растворения частиц вольфрама в никеле. Более подробно возможные причины снижения энергии активации ЭИПС механоактивированных нанопорошков были обсуждены в работах [8,11,13].

Стоит отметить, что введение в состав вольфрамовых порошков 5% Ni приводит к изменению характера зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(1 - \rho/\rho_{th} - 1)) - T_m/T$. Для порошков W+5% Ni данная зависимость хорошо аппроксимируется одной прямой линией. Энергия активации ЭИПС (Q_{sIII}) порошков W+5% Ni при увеличении времени ВМА с 1 до 20 min незначительно повышается с 6.7 кТм (96 кДж/мол) до 8.6 кТм (120 кДж/мол). Полученные значения энергии активации близки к энергии активации зернограничной диффузии никеля (9 кТм (130 кДж/мол [32])) и близки к энергии активации ЭИПС на стадии II (см. таблицу). Это позволяет предположить, что в данном интервале температур процесс спекания сплава W+5% Ni контролируется интенсивностью процесса ползучести Кобла по никелю.

В заключение следует обсудить причины немонотонной зависимости энергии активации ЭИПС от времени ВМА (см. таблицу). Из таблицы видно, что энергия ак-

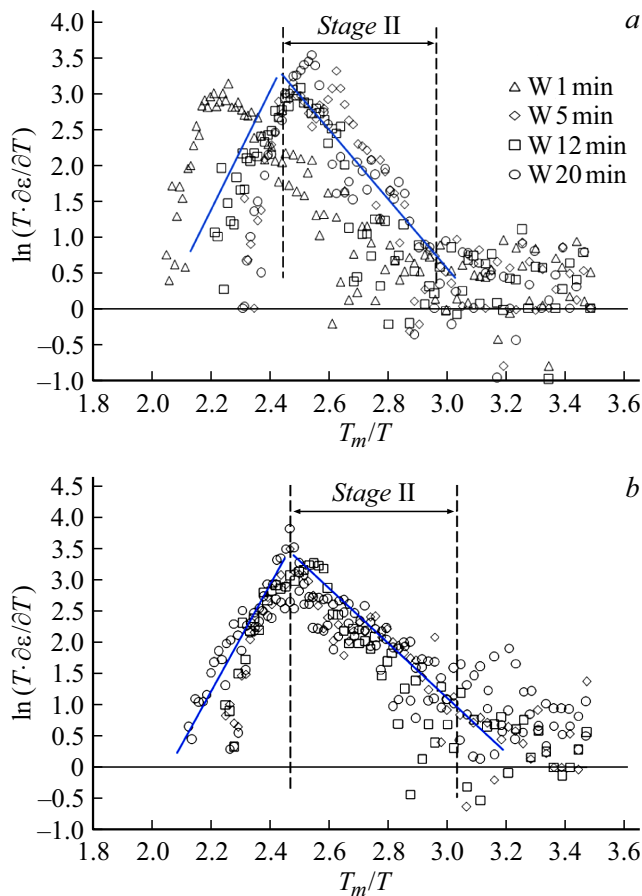


Рис. 9. Температурные зависимости усадки порошков W (a) и W+5%Ni (b) в координатах $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$; a — приведены обозначения времен ВМА.

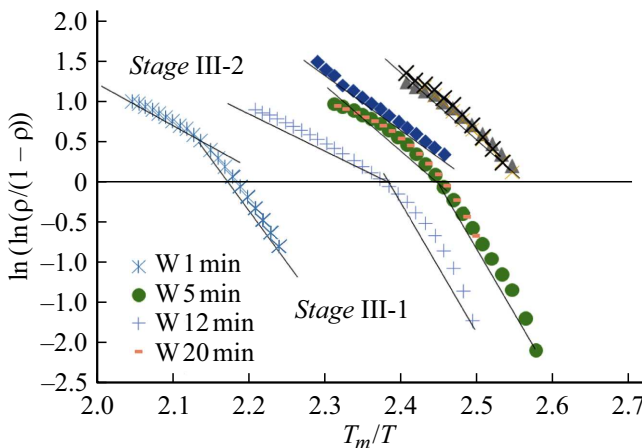


Рис. 10. Температурные зависимости уплотнения в координатах $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th})/(\rho/\rho_{th} - 1)) - T_m/T$ для порошков вольфрама и W+5%Ni, подвергнутых ВМА различной длительности.

тивации ЭИПС на стадии II немонотонно зависит от времени ВМА — увеличение времени до 5–12 min сначала приводит к повышению энергии активации Q_{sII} , а при дальнейшем увеличении до 20 min величина Q_{sII} вновь

снижается до величин, близких к энергии активации диффузии по неравновесным границам зерен. Отметим также, что в области более высоких температур нагрева (стадия III) данный эффект практически отсутствует (см. таблицу).

По нашему мнению, основной причиной наблюдаемого эффекта является образование прочных карбидных и интерметаллидных фаз $Me_xW_yC_z$ и Me_xW_y в данном интервале температур нагрева (см. результаты РФА, рис. 6, 7). При повышенных температурах нагрева пластичная никелевая фаза вступает в высокотемпературную реакцию с вольфрамом, углеродом и железом. Это, в частности, приводит к уменьшению доли пластичной фазы и пропорциональному увеличению более прочных тугоплавких карбидов (Ni_2W_4C) и интерметаллидов ($Ni_{17}W_3$, Ni_4W). Отметим также, что объемная доля таких крупных микронных частиц велика (рис. 8), а их твердость превышает твердость вольфрама и никеля. Большое количество таких прочных частиц в микроструктуре вольфрамового сплава будет затруднять процесс высокотемпературной деформации вольфрама и вольфрамового сплава.

Присутствие в структуре вольфрама и сплава W+5%Ni значительного содержания прочных частиц других фаз будет приводить к затруднению процесса ползучести мелкозернистого металла и, как следствие, к увеличению энергии активации ЭИПС на стадии II. Дальнейшее увеличение времени ВМА приводит, с одной стороны, к тому, что, во-первых, содержание карбидных и интерметаллидных частиц $Me_xW_yC_z$ и Me_xW_y в сплавах достигает своего постоянного значения и далее практически не увеличивается (наблюдается перегруппировка частиц и образование особой микроструктуры „ячеистого“ типа (рис. 8, d)), а во-вторых, средний размер зерна и средний размер частиц в спеченном сплаве уменьшается при увеличении времени ВМА. Это будет приводить к увеличению скорости ползучести и снижению энергии активации ЭИПС.

Выводы

1. С использованием метода ВМА и ЭИПС получены образцы мелкозернистого вольфрама и сплава W+5%Ni. Образцы характеризуются высокой относительной плотностью (96.3–99.19%), малым размером зерна (0.3–0.8 μm) и высокими механическими свойствами. Твердость образцов вольфрама и W+5%Ni достигает 6.5 и 7.6 GPa соответственно, а минимальный коэффициент трещиностойкости по Палмквисту для данных сплавов составляет 5.1 и 6.2 МПа·м^{1/2}. Твердость полученных мелкозернистых образцов в 1.5–2 раза превосходит твердость крупнозернистых промышленных вольфрамовых сплавов.

2. Определены механизмы высокоскоростного спекания механоактивированных нанопорошков W и W+5%Ni. Причинами ускорения электроимпульсного

спекания механоактивированных нанопорошков W и порошковой композиции W+5% Ni являются, во-первых, уменьшение начального размера частиц, во-вторых, формирование при ВМА границ зерен с повышенным содержанием избыточного свободного объема, в-третьих, процесс растворения частиц вольфрама в пластичной никелевой фазе, окружающей прочные частицы W. Совокупное влияние этих факторов приводит к увеличению интенсивности процесса зернограничной диффузии и, как следствие, увеличению скорости ползучести по Коблу.

3. Показано, что в процессе ЭИПС в сплавах происходит образование карбидных и интерметаллидных фаз $Me_xW_yC_z$ и Me_xW_y , причиной появления которых является, в первую очередь, намол сторонних примесей от стальных шаров и контейнера. Образование карбидных и интерметаллидных фаз приводит к немонотонному изменению энергии активации ЭИПС при увеличении времени ВМА в области „средних“ температур нагрева (в области интенсивной усадки порошка). В области „высоких“ температур нагрева энергия активации ЭИПС слабо зависит от времени ВМА и близка к энергии активации зернограничной диффузии.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №22-79-10080.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.C. Green, D.J. Jones, W.R. Pitkin. *Symp. Powder Met.*, **58**, 253 (1954).
- [2] J. Das, G.A. Rao, S.K. Pabi. *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (29–30), 7841 (2010). DOI: 10.1016/j.msea.2010.08.071
- [3] U. Ravi Kiran, A. Sambasiva Rao, M. Sankaranarayana, T.K. Nandy. *Int. J. Refract. Hard. Met.*, **33**, 113 (2012). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.03.003
- [4] G. Parabhu, N.A. Kumar, M. Sankaranarayana, T.K. Nandy. *Mater. Sci. Eng. A*, **607**, 63 (2014). DOI: 10.1016/j.msea.2014.03.130
- [5] P.V. Krasovskii, A.V. Samokhin, A.A. Fadeev, M.A. Sinayskiy, S.K. Sigalev. *J. Alloys Compd.*, **250**, 265 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.03.367
- [6] M. Tokita. *Ceramics*, **4** (2), 160 (2021). DOI: 10.3390/ceramics4020014
- [7] E. Olevsky, D. Dudina. *Field-Assisted Sintering* (Springer Int. Publ., 2018), DOI: 10.1007/978-3-319-76032-2
- [8] V.N. Chuvildeev, D.V. Panov, M.S. Boldin, A.V. Nokhrin, Yu.V. Blagoveshchenskiy, N.V. Sakharov, S.V. Shotin, D.N. Kotkov. *Acta Astronaut.*, **109**, 172 (2015). DOI: 10.1016/j.actaastro.2014.11.008
- [9] L. Ding, D.P. Xiang, Y.Y. Li, C. Li, J.B. Li. *Int. J. Refract. Hard. Met.*, **33**, 65 (2012). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.02.017
- [10] D.P. Xiang, L. Ding, Y.Y. Li, G.B. Chen, Y.W. Zhao. *J. Alloys Compd.*, **562**, 19 (2013). DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.02.014
- [11] V.N. Chuvildeev, A.V. Nokhrin, M.S. Boldin, G.V. Baranov, N.V. Sakharov, V.Yu. Belov, E.A. Lantsev, A.A. Popov, N.V. Melekhin, Yu.G. Lopatin, Yu.V. Blagoveshchenskiy, N.V. Isaeva. *J. Alloys Compd.*, **773**, 666 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.17
- [12] X. Li, H. Xin, K. Hu, Y. Li. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**, 443 (2010). DOI: 10.1016/S1003-6326(09)60160-6
- [13] A.M. Bragov, V.N. Chuvildeev, N.V. Melekhin, A.R. Filippov, A.Y. Konstantinov, N.V. Sakharov. *Phys. Mesomech.*, **22**, 307 (2019). DOI: 10.1134/S1029959919040064
- [14] A.V. Nokhrin, N.V. Malekhonova, V.N. Chuvildeev, N.V. Melekhin, A.M. Bragov, A.R. Filippov, M.S. Boldin, E.A. Lantsev, N.V. Sakharov. *Metals*, **13** (8), 1432 (2023). DOI: 10.3390/met13081432
- [15] E. Lang, A. Kapat, T.W. Morgan, J.P. Allain. *J. Nucl. Mater.*, **544**, 152672 (2021). DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152672
- [16] L.A. El-Guebaly, W. Setyawan, C.H. Henager Jr, R.J. Kurtz, G.R. Odette. *Nucl. Mater. Energy.*, **29**, 101092 (2021). DOI: 10.1016/j.nme.2021.101092
- [17] R. Neu, H. Maier, M. Balden, S. Elgeti, H. Gietl, H. Greuner, A. Herrmann, A. Houben, V. Rohde, B. Sieglin, I. Zammuto, ASDEX Upgrade Team. *Fusion Eng. Des.*, **124**, 450 (2017). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.01.043
- [18] T. Laas, K. Laas, J. Paju, J. Priimets, S. Tökke, B. Väli, V. Shirokova, M. Antonov, V.A. Gribkov, E.V. Demina, V.N. Pimenov, M. Paduch, R. Matulka, M. Akel. *Fusion Eng. Des.*, **151**, 111408 (2020). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2019.111408
- [19] A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, S.G. Protasova, M.F. Bulatov, B. Baretzky. *Mater. Lett.*, **192**, 101 (2017). DOI: 10.1016/j.matlet.2016.12.049
- [20] E.A. Lantsev, N.V. Malekhonova, Y.V. Tsvetkov, Yu.V. Blagoveshchenskiy, V.N. Chuvildeev, A.V. Nokhrin, M.S. Boldin, P.V. Andreev, K.E. Smetanina, N.V. Isaeva. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **12**, 650 (2021). DOI: 10.1134/S2075113321030242
- [21] M.N. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering*. 2nd ed. (Marcel Dekker Inc., NY., 2003)
- [22] Е.Г. Григорьев. *Сб. материалов конференции „Актуальные Проблемы Порошкового Материаловедения“* (Пермь, 2018), с. 25.
- [23] S. Deng, H. Zhao, R. Li, T. Yuan, L. Li, P. Cao. *Powder Technol.*, **359**, 769 (2019). DOI: 10.1016/j.powtec.2019.08.108
- [24] S. Deng, R. Li, T. Yuan, P. Cao, S. Xie. *Metall. Mater. Trans. A.*, **50**, 2886 (2019).
- [25] W.S. Young, I.B. Culter. *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 659 (1970). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12036.x
- [26] V.N. Chuvildeev, Y.V. Blagoveshchenskiy, A.V. Nokhrin, M.S. Boldin, N.V. Sakharov, N.V. Isaeva, S.V. Shotin, O.A. Belkin, A.A. Popov, E.S. Smirnova, E.A. Lantsev. *J. Alloys Compd.*, **708**, 547 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.035
- [27] L.N. Larikov, Yu.F. Yurchenko. *Diffusion in Metals and Alloys* (Naukova dumka, Kiev, 1987)
- [28] L.S. Golovkina, A.I. Orlova, A.V. Nokhrin, M.S. Boldin, V.N. Chuvildeev, N.V. Sakharov, O.A. Belkin, S.V. Belkin, A.Yu. Zelenov. *Mater. Chem. Phys.*, **214**, 516 (2018). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.091

- [29] G. Lee, J. McKittrick, E. Ivanov, E.A. Olefsky. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **61**, 22 (2016).
DOI: 10.1016/j.jirmhm.2016.07.023
- [30] S. Deng, J. Li, R. Li, H. Zhao, T. Yuan, L. Li, Y. Zhang. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **93**, 105358 (2020).
DOI: 10.1016/j.jirmhm.2020.105358
- [31] Yu.R. Kolobov, G.P. Grabovetskaya, K.V. Ivanov, N.V. Girsova. *Phys. Metals Metallography*, **91**, 532 (2001). (in Russian)
- [32] В.Н. Чувильдеев. *Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения* (Физматлит, М., 2004)