06

Электроимпульсное („искровое") плазменное спекание мелкозернистых вольфрамовых сплавов W + 10 %Ni

© Е.А. Ланцев,[1] Н.В. Малехонова,[1] А.В. Нохрин,[1] К.Е. Сметанина,[1] А.А. Мурашов,[1] А.В. Воронин,[1] Ю.В. Благовещенский,[2] А.В. Терентьев[2]

[1]Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022 Нижний Новгород, Россия
[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334 Москва, Россия
e-mail: elancev@nifti.unn.ru, malekhonova@nifti.unn.ru, yuriblag@imet.ac.ru

Поступило в Редакцию 11 мая 2024 г.
В окончательной редакции 23 декабря 2024 г.
Принято к публикации 10 марта 2025 г.

Исследованы механизмы твердофазного электроимпульсного плазменного спекания вольфрамового псевдосплава W + 10 weight%Ni. Композиционные порошки „ядро W–оболочка Ni" получали химико-металлургическим методом осаждения никеля из раствора солей на поверхность промышленных субмикронных частиц вольфрама. Для уменьшения концентрации кислорода и оксидов композиционные порошки подвергались отжигу в водороде при температурах 400 °C–600 °C. Проведены рентгеновские исследования фазового состава, электронно-микроскопические исследования параметров микроструктуры и измерена твердость вольфрамовых псевдосплавов. С использованием модели Янга–Катлера определены механизмы диффузии, определяющие кинетику плазменного спекания субмикронных порошков „ядро W–оболочка Ni". Показано, что энергия активации спекания порошков соответствует энергии активации диффузии по границам зерен в никеле, а ключевым механизмом уплотнения порошков является ползучесть по Коблу.

Ключевые слова: вольфрам, электроимпульсное плазменное спекание, диффузия, твердость.

DOI: 10.61011/JTF.2025.07.60657.150-24

Введение

Крупнозернистые вольфрамовые псевдосплавы W–Ni являются композиционными материалами, в которых твердые частицы α-W окружены вязкой γ-фазой — твердым раствором вольфрама в никеле [1–5]. Величина предела прочности крупнозернистых вольфрамовых псевдосплавов, полученных методом жидкофазного спекания, достигает 800−900 MPa, твердость по Виккерсу — 2.5−3 GPa, а относительное удлинение до разрушения может превышать 20 %−25 % [6,7]. Такое интересное и важное с практической точки зрения сочетание прочности и пластичности в крупнозернистых вольфрамовых псевдосплавах обусловлено, в первую очередь, составом и строением межфазных границ W/Ni, образующих в объеме материала практически непрерывную (замкнутую) систему [1,5,8–10].

В настоящее время исследователи изучают возможность применения вольфрамовых псевдосплавов с малым содержанием легкоплавкой металлической фазы (менее 10 weight%) для изготовления термически-, радиационно- и плазмостойких элементов конструкций международного термоядерного экспериментального реактора (ITER) (см., например, [11–13]). Считается, что добавка в вольфрам более пластичного металла с малым радиусом захвата нейтронов способствует повышению сопротивлению развитию трещин при воздействии на ТВС импульсов плазмы. В частности, в работе [14] показано, что добавки Ni и Fe в количестве 3 %−5 % способствуют повышению стойкости вольфрама воздействию мощных импульсов дейтериевой плазмы. В работах [15,16] также была продемонстрирована важная роль структурно-фазового состояния межфазных границ для обеспечения высокой стойкости вольфрамовых псевдосплавов к воздействию плазмы. В связи с этим количество работ, посвященных проблеме создания радиационно- и плазмостойких вольфрамовых псевдосплавов для термоядерной энергетики, в последние годы возрастает лавинообразно.

Одним из эффективных способов повышения физико-механических свойств вольфрамовых псевдосплавов является формирование высокоплотной ультрамелкозернистой (УМЗ) микроструктуры [17–19], а также создание в материале высокой доли „вязких" межфазных границ W/Ni и соответственно минимальной доли „хрупких" межзеренных границ W/W. В случае низкотемпературного твердофазного спекания порошковых композиций, полученных путем смешивания порошков W и Ni, сложно обеспечить равномерное распределение никеля вокруг частиц вольфрама. Это приводит к появлению большого числа межзеренных границ W/W, которые в случае низкотемпературного спекания обладают низкой прочностью, и при механических испытаниях могут являться областями зарождения хрупких микротрещин [5,8,20]. Отметим, что, хотя жидкофазное спекание позволяет сформировать систему непрерывных межфазных гра-

ниц в вольфрамовых псевдосплавах, оно приводит к интенсивной миграции границ зерен и, как следствие, к разупрочнению материалов.

Новым перспективным подходом к получению УМЗ вольфрамовых певдосплавов с большой объемной долей межфазных границ является совместное применение технологии получения нанокомпозиционных частиц методом осаждения тонких слоев металлов на поверхность субмикронных частиц вольфрама и технологии их электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Отметим, что активно развиваемые в настоящее время технологии синтеза композиционных частиц со структурой „ядро W–оболочка Ni" (далее обозначаются как W@Ni) [21,22] позволяют использовать методы низкотемпературного твердофазного спекания и получать вольфрамовые псевдосплавы с большой протяженностью вязких межфазных границ W/Ni. В работе [22] (2021 г.) впервые сообщалось о высоких механических свойствах вольфрамового псевдосплава W−Ni−Fe, изготовленного методом жидкофазного спекания порошков W@NiFe, полученных методом электроосаждения. Позднее метод электроосаждения был использован для получения композиционных порошков W@Cu [23].

Важным преимуществом химико-металлургического метода получения частиц W@Ni, в сравнении с традиционными методами смешивания и высокоэнергетического размола порошков [24,25], является возможность избежать существенного загрязнения порошков продуктами намола — материалами фурнитуры мельницы и мелющих тел, избежать неравномерного распределения легкоплавкой металлической фазы в объеме порошковой прессовки, которая может приводить к появлению повышенной доли границ зерен W/W [26], а также минимизировать плохоконтролируемый процесс агломерирования нанопорошков, который существенно затрудняет процесс их спекания.

ЭИПС композиционных частиц осуществляется за счет пропускания последовательности миллисекундных импульсов тока большой мощности через графитовую пресс-форму с помещенным внутрь нее порошком в условиях приложения давления [27]. Спекание может осуществляться в вакууме или в защитной атмосфере. Технология ЭИПС, в основу которой положен принцип „спекать быстрее, чем растут зерна", позволяет изготавливать УМЗ образцы с высокой прочностью и твердостью [27–29].

Эффективность совместного применения этих двух методов ранее была продемонстрирована на примере решения задачи создания УМЗ сверхнизкокобальтовых твердых сплавов [30,31]. Отметим, что при ЭИПС возможно локальное плавление легкоплавкой металлической фазы в областях контакта порошков [32], что будет облегчать равномерность распределения никеля в объеме вольфрамового псевдосплава и способствовать формированию „вязких" межфазных границ W/Ni. Этот фактор очень важен в случае спекания при низких температурах, поскольку вольфрамовые псевдосплавы, изготовленные методом ЭИПС, характеризуются повышенной долей хрупких границ W/W и, как следствие, низкой пластичностью [33]. Другим фактором, облегчающим процесс формирования межфазных границ W/Ni, может быть эффект псевдонеполного смачивания границ зерен вольфрама никелем [34], который может реализовываться в условиях твердофазного спекания порошков W@Ni. В перспективе это позволит перейти к решению актуальной задачи создания вольфрамовых псевдосплавов с предельно низкой концентрацией никеля, обладающих повышенной прочностью и пластичностью (см. [35,36]).

Целью настоящей работы является исследование микроструктуры вольфрамовых псевдосплавов W + 10 %Ni, полученных методом ЭИПС композиционных порошков W@Ni.

1. Оборудование, материалы, методики эксперимента

Объектом исследования являлись вольфрамовые псевдосплавы W + 10 weight%Ni с теоретической плотностью $\rho_{th} = 17.24\,\mathrm{g/cm^3}$.

В качестве исходных материалов использовались субмикронные промышленные порошки α-W с размером частиц $0.8\,\mu$m производства Кировградского завода твердых сплавов (КЗТС). Концентрация кислорода в порошках α-W составляла 0.65 weight%.

Порошок α-W засыпался в стакан со спиртовым раствором $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, после чего полученную смесь нагревали до температуры 150 °C и выдерживали при этой температуре при постоянном перемешивании до получения сухого остатка. Полученные порошки подвергали отжигу в трубчатой печи Nabertherm RHTC 80-230/15 по режиму: нагрев до температуры 350 °C с выдержкой в течении 30 min, затем — нагрев до $T_{H2} = 400\,°C$, 500 °C, 600 °C, 750 °C с выдержкой при T_{H2} в течение 3 h, а затем — охлаждение вместе с печью в потоке аргона. Для более эффективного удаления агломератов порошки W@Ni подвергались мокрому размолу в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 16, и далее — вакуумной сушке в печи Binder. В результате синтеза получали порошки W@Ni, которые далее использовались для спекания вольфрамовых псевдосплавов.

Перед ЭИПС осуществлялось холодное прессование порошков W@Ni в цилиндрические образцы диаметром 12 mm и высотой 5 mm. Прессование осуществлялось в стальных пресс-формах, с использованием десятитонного пресса Сорокин. Для ЭИПС использовались пресс-формы, изготовленные из высокопрочного графита МПГ-7. Для компенсации теплового расширения образцов и повышения плотности их прилегания к внутренней поверхности графитовой пресс-формы образцы оборачивались в тонкий графитовый лист. Дополнительное назначение графитового листа состояло

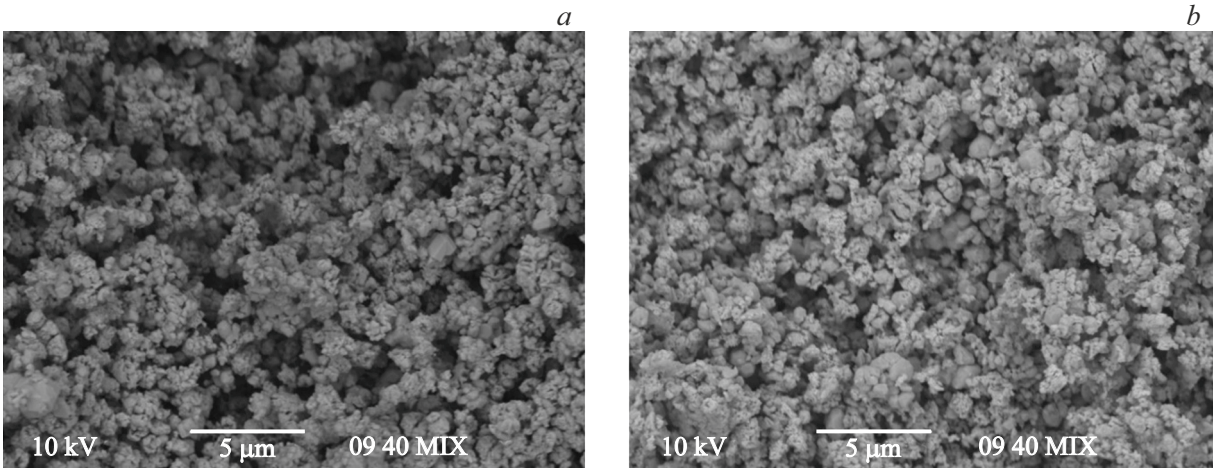

Рис. 1. РЭМ изображения порошков W@Ni, отожженных при $T_{H2} = 400\,^\circ$C (a) и $600\,^\circ$C (b).

в снижении количества оксидов на поверхности металлических частиц [37]. Методика ЭИПС вольфрамовых псевдосплавов W−Ni подробно описана в работе [29] и в целях экономии места мы не будем подробно останавливаться на ее описании. Изготовление вольфрамовых псевдосплавов проводили с использованием установки „Dr. Sinter model SPS-625“ (NJS Co., Япония). Электроимпульсное спекание вольфрамовых псевдосплавов в двухстадийном режиме: нагрев со скоростью $V_{h(1)} = 100\,^\circ$C/min до температуры $600\,^\circ$C, а затем нагрев со скоростью $V_{h(2)} = 50\,^\circ$C/min до температуры T_s, соответствующей окончанию усадки (L) порошков W@Ni. Время изотермической выдержки порошков W@Ni при температуре T_s варьировалось от 0 до 20 min. ЭИПС образцов осуществлялось в условиях приложения одноосного давления (70 MPa), которое оставалось постоянным ($\pm$2 MPa) в течение всего процесса изготовления образцов. Для удаления остатков графита поверхность образцов вольфрамовых пседосплавов после ЭИПС подвергали гидроабразивной очистке, а также механической шлифовке для удаления науглероженного слоя, который возникает в результате взаимодействия материала с графитовой пресс-формой [38] (с целью избежать эффекта охрупчивания, который вызывают сегрегации углерода и кислорода на межфазных границах вольфрамового псевдосплава [39]).

Методики исследования вольфрамовых псевдосплавов описаны в работе [29]. Плотность образцов (ρ) измеряли методом гидростатического взвешивания, а микроструктуру вольфрамовых псевдосплавов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследования фазового состава порошков и сплавов осуществлялись с использованием рентгеновского дифрактометра DX-2700BH. Для измерения микротвердости (HV) вольфрамовых псевдосплавов использовали твердомер Qness A60+.

2. Описание экспериментальных результатов

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения частиц W@Ni, полученных химико-металлургическим методом. Порошки имеют субмикронный размер, крупные агломераты в составе порошковых композиций практически отсутствуют. Следов намола сторонних примесей в порошках не обнаружено.

Анализ представленных на рис. 2 дифрактограмм показывает, что порошки W@Ni содержат фазы W (PDF № 00-004-0806, ICSD № 76151), Ni (PDF № 00-004-0850, ICSD № 646089) и примесную фазу WO_2 (PDF № 04-003-5856). Интенсивность максимумов, отнесенных к фазе WO_2, уменьшается с повышением температуры отжига в водороде. Отмечено, что при повышении температуры отжига в водороде до $500\,^\circ$C наблюдается сильное искажение кристаллической ре-

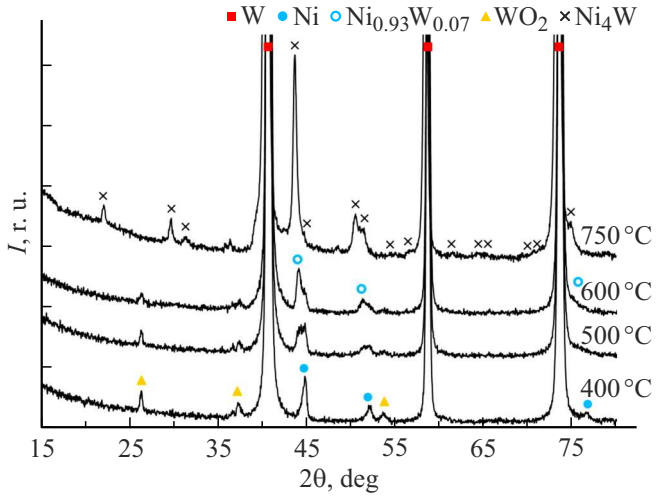

Рис. 2. Дифрактограммы порошков W@Ni после отжига в водороде при различных температурах T_{H2}.

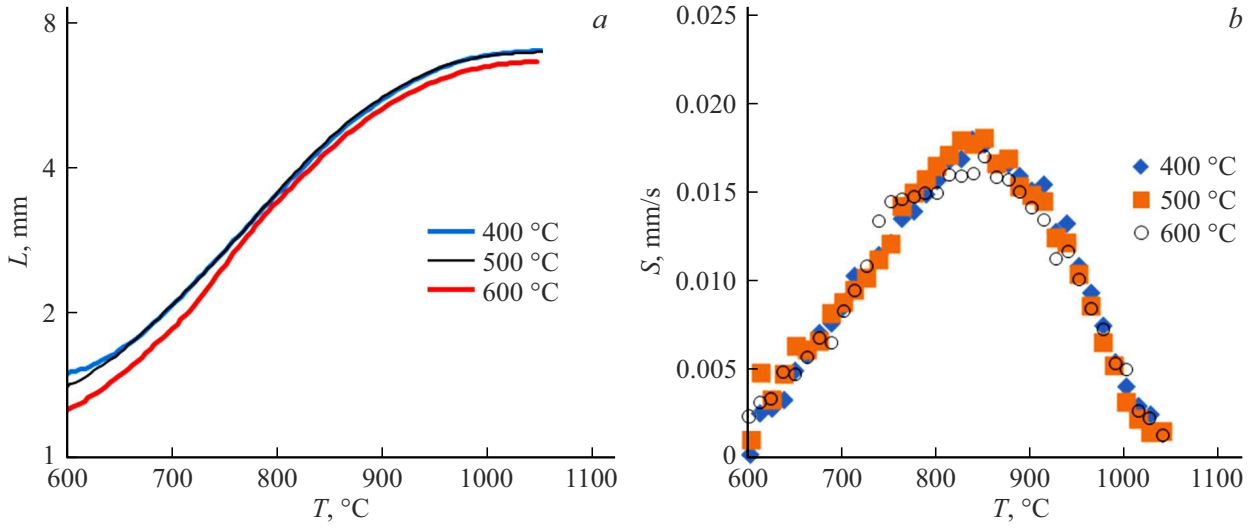

Рис. 3. Температурные зависимости $L(T)$ (a) и $S(T)$ (b) порошков W@Ni.

шетки никеля, которое свидетельствует о начале интенсивного растворения вольфрама в Ni. Такая γ-фаза на основе никеля может быть идентифицирована как $Ni_{0.93}W_{0.07}$ с увеличенным параметром кристаллической решетки [40]. На дифрактограммах отожженных при 750 °C порошков присутствуют пики α-W и интерметаллида Ni_4W (PDF № 96-152-3561). Других фаз, в том числе Ni, в порошках не обнаружено. Следовательно, никель прореагировал с вольфрамом, образовав фазу интерметаллида Ni_4W. В связи с этим дальнейшие эксперименты проводили с порошками, отожженными при 400 °C–600 °C.

На рис. 3 представлены температурные зависимости усадки $L(T)$ и скорости усадки $S(T)$ для порошков W@Ni, подвергнутых отжигу в водороде при различных температурах. Для удобства анализа на кривых $L(T)$ и $S(T)$ отсутствует участок изотермической выдержки. Зависимости $L(T)$ имеют классический трехстадийный характер. Из представленных на рис. 3, a графиков $L(T)$ видно, что повышение T_{H2} приводит к незначительному снижению усадки и скорости усадки порошков. Интенсивная усадка композиционных порошков W@Ni заканчивается при температуре 980 °C–1000 °C, а максимальная скорость усадки ($S_{max} = (1.7–1.8) \cdot 10^{-2}$ mm/s) достигается при 840 °C–850 °C.

Плотность вольфрамовых псевдосплавов, спеченных путем нагрева до температуры 1050 °C без изотермической выдержки ($t_{SPS} = 0$ min), составляет 17.075 g/cm^3 (99.04 %), 17.243 g/cm^3 (100.02 %) и 17.211 g/cm^3 (99.83 %) соответственно для порошков, отожженных при 400 °C, 500 °C, 600 °C. Увеличение времени изотермической выдержки до 20 min при температуре спекания (1050 °C) приводит к повышению плотности псевдосплавов, спеченных из порошков, отожженных при 400 °C, 500 °C, 600 °C, до 17.113 g/cm^3 (99.26 %), 17.303 g/cm^3 (100.36 %) и 17.288 g/cm^3 (100.28 %) соответственно.

Поверхности образцов при спекании в графитовых пресс-формах активно взаимодействуют с углеродом (см. [28,38]). Для анализа влияния науглероживания на характеристики сплавов спеченные образцы разрезались вдоль, затем каждая из поверхностей механически полировалась и проводилось исследование фазового состава, микроструктуры и микротвердости поверхностного и центрального слоев образцов W + 10 %Ni.

Результаты рентгеновских исследований показывают, что в поверхностных слоях всех образцов, независимо от режима отжига порошков, присутствуют фазы W, Ni, WO_2, а также η_1-фаза Ni_3W_3C (PDF № 01-078-5006, ICSD № 166814), которая образуется при взаимодействии окисленных порошков W@Ni с графитовой пресс-формой. Образование примесных фаз системы Wi–W–C также было ранее обнаружено при ЭИПС механоактивированных нанопорошков Ni–W [41]. Пониженные температуры спекания позволили избежать интенсивного образования карбидных фаз $M_{12}C$ и M_6C, часто обнаруживающихся в вольфрамовых псевдосплавах, изготовленных методом ЭИПС при температурах более 1150 °C–1200 °C [42]. На дифрактограммах центральных слоев (рис. 4) всех образцов обнаружены фазы W, Ni и WO_2, присутствующие в исходных порошках. Отметим, что интенсивности пиков WO_2 в спеченных образцах превышают интенсивности пиков WO_2 в порошках W@Ni, что свидетельствует об окислении порошков W@Ni в процессе ЭИПС.

Псевдосплавы имеют однородную микроструктуру, следов аномального роста зерен или образования крупных частиц γ-фазы не наблюдается (рис. 5). Толщина межфазных границ W/Ni очень мала, а их доля в спеченных вольфрамовых псевдосплавах достигает 0.81–0.90, 0.82–0.88 и 0.76–0.86 в образцах, изготовленных из порошков, отожженных при 400 °C, 500 °C и 600 °C соответственно. Расчет доли межфазных границ (коэф-

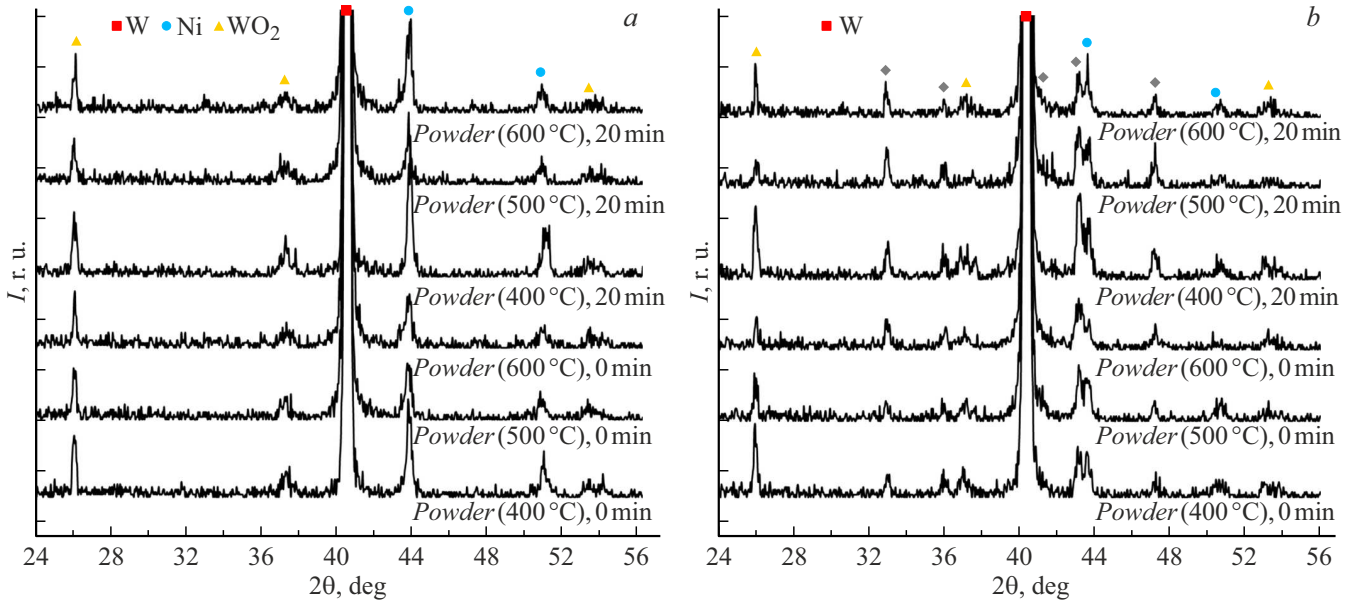

Рис. 4. Дифрактограммы центральной (*a*) и поверхностной (*b*) зон образцов псевдосплавов W + 10 %Ni, спеченных из порошков, отожженных при разных температурах (400 °C, 500 °C, 600 °C). Время изотермической выдержки (0, 20 min) указано на дифрактограммах.

фициента связности) проводился путем анализа РЭМ изображений с использованием программы GoodGrains, по формуле $C_{SS} = 2N_{WW}/(2N_{WW} + N_{WNi})$, где N_{WW} и N_{WNi} — число границ зерен W/W и межфазных границ W/Ni на поверхности шлифа. На поверхности шлифов встречаются единичные поры субмикронного размера, которые на рис. 5 выделены пунктирной линией. Вольфрамовый сплав, спеченный без изотермической выдержки из порошков, отожженных при 400 °C, имеет средний размер зерна $\sim 1-1.5\,\mu$m, а γ-фаза на основе никеля равномерного распределения по границам зерен вольфрамового псевдосплава. Из рис. 5 видно, что повышение температуры T_{H2} и увеличение времени изотермического отжига приводит к незначительному увеличению среднего размера зерна вольфрама до $1.5-2\,\mu$m.

На рис. 6 представлены результаты исследований твердости центральных слоев образцов вольфрамовых псевдосплавов. Из рис. 6 видно, что с увеличением времени изотермической выдержки наблюдается снижение твердости псевдосплавов, обусловленное ростом зерен (рис. 5). Увеличение температуры отжига порошков в водороде приводит к незначительному снижению твердости, что обусловлено, по нашему мнению, снижением объемной доли оксидов в вольфрамовых псевдосплавах. Максимальные значения твердости наблюдаются в образцах, изготовленных методом ЭИПС из отожженных при 400 °C субмикронных порошков W@Ni: в случае спекания без изотермической выдержки твердость HV составляет (5.9 ± 0.1) GPa, а при спекании с 20-минутной изотермической выдержкой — HV $= (5.1 \pm 0.1)$ GPa. При измерении твердости (при нагрузке 10 kg) происходит интенсивная пластическая деформация поверхности без образования трещин (рис. 6, *b*). Это свидетельствует о повышенной вязкости разрушения при индентировании вольфрамовых псевдосплавов.

Твердость полученных образцов W + 10 %Ni в 1.5 раза превосходит твердость промышленных крупнозернистых псевдосплавов W–Ni–Fe [1–5] и на ~ 1 GPa больше твердости псевдосплава W + 5 %Ni с размером зерна $1.8\,\mu$m, полученного методом ЭИПС механоактивированных порошков [29]. Сравнение зависимости твердости от размера зерна в координатах HV $- d^{-1/2}$ для псевдосплавов W + 5 %Ni [29] и W + 10 %Ni приведено на рис. 7. Сопоставимые значения твердости (5.8 GPa) в псевдосплаве W + 5 %Ni обеспечивались только после механоактивации длительностью не менее 5 min, следствием чего было интенсивное загрязнение получаемых нанопорошков продуктами намола и образование при ЭИПС нежелательных фаз Fe_6W_6C, Ni_2W_4C, Ni_4W и $Ni_{17}W_3$. Механоактивация длительностью 20 min приводила к повышению твердости псевдосплава W + 5 %Ni до 7.6 GPa и уменьшению размера зерна до $0.3\,\mu$m [29]. Хрупкость и низкая твердость образующихся фаз приводила к общему понижению твердости псевдосплава с 5 %Ni по сравнению с пседосплавом W + 10 %Ni при том же размере зерна (рис. 7). Важно отметить, что в псевдосплаве W + 10 %Ni все отпечатки от индентора имеют правильную форму, а вокруг них наблюдается пластическая деформация материала без образования микротрещин (рис. 6, *b*). Полученный результат косвенно свидетельствует о том, что вольфрамовые псев-

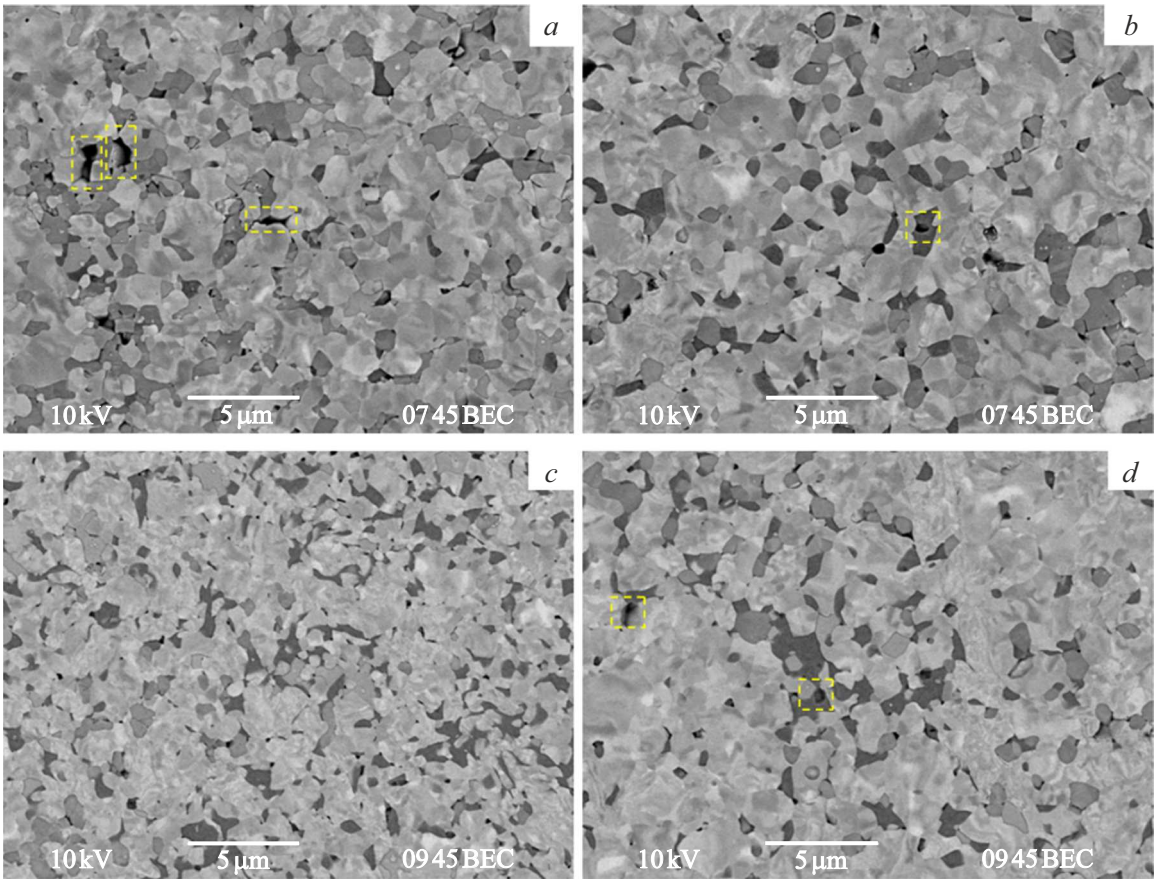

Рис. 5. РЭМ изображения микроструктуры центрального слоя образцов псевдосплавов W + 10 %Ni, спеченных из порошков, отожженных при $T_{H2} = 400\,^{\circ}$C (a, b) и $600\,^{\circ}$C (c, d). Спекание без изотермической выдержки (a, c) и с выдержкой в течение 20 min (b, d).

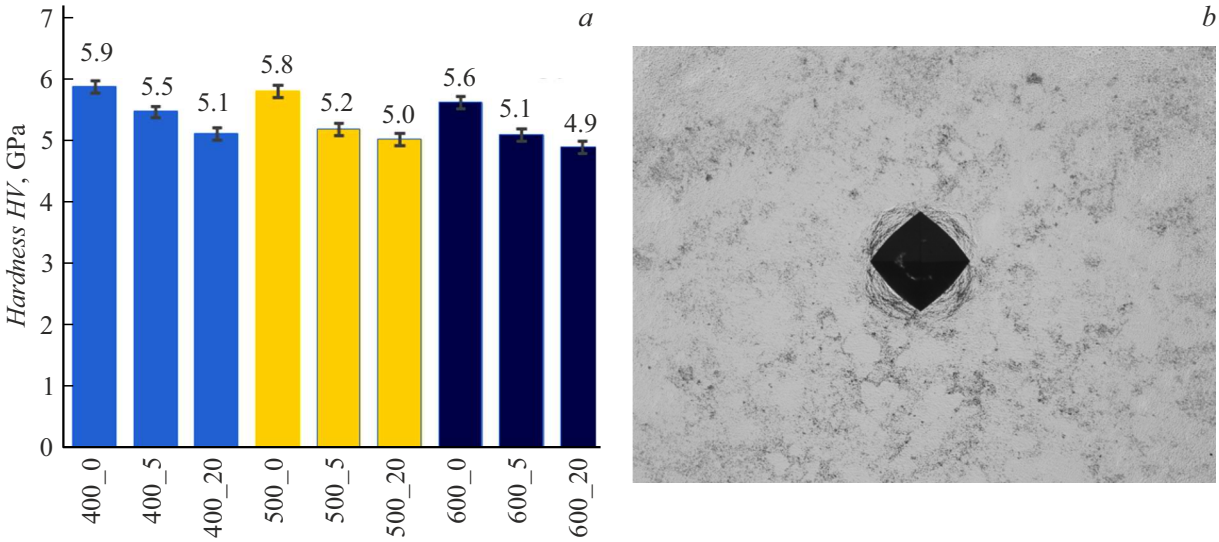

Рис. 6. Микротвердость образцов псевдосплава W + 10 %Ni (a) и характерный вид отпечатка от пирамиды Виккерса на поверхности образца (b). Обозначение образца в формате „T_t“: T — температура отжига порошка W@Ni в водороде, [°C], t — время изотермической выдержки, [min], при температуре спекания (1050 °C).

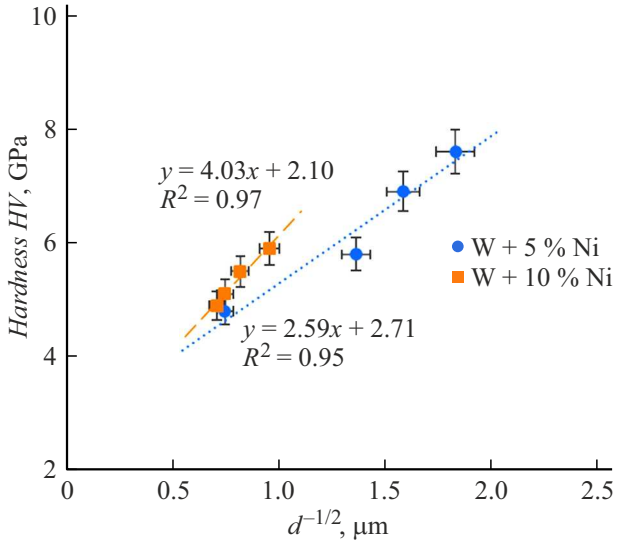

Рис. 7. Зависимость твердости от размера зерна для псевдосплавов $W + 5\,\%$Ni [29] и W + 10 %Ni (настоящая работа).

досплавы W + 10 %Ni, спеченные из частиц W@Ni, характеризуются хорошей пластичностью (по сравнению с мелкозернистыми вольфрамовыми псевдосплавами W + 5 %Ni, в которых при измерении твердости наблюдается образование радиальных трещин [29]). По нашему мнению, причиной повышенной пластичности псевдосплавов W@Ni является высокая объемная доля межфазных границ W/Ni.

Интересно отметить, что в псевдосплавах W + 5 %Ni [29] и W + 10 %Ni выполняется соотношение Холла–Петча, но угол наклона зависимости HV – $d^{-1/2}$ для образцов с добавкой 10 %Ni оказывается в $\sim 1.5-1.6$ раза больше, чем для псевдосплава с 5 %Ni (рис. 7). Это достаточно неожиданный результат, поскольку обычно предполагается, что увеличение содержания легкоплавкой γ-фазы приводит к увеличению доли пластичных межфазных границ „вольфрам–никель“, которые имеют более низкий коэффициент зернограничного упрочнения по сравнению с обычными границами зерен „вольфрам–вольфрам“. По нашему мнению, основной причиной повышенной прочности межфазных границ W/Ni в мелкозернистом псевдосплаве W + 10 %Ni является их малая толщина, что затрудняет процесс их пластической деформации. Никель в псевдосплаве W + 10 %Ni распределен равномерно по поверхности частиц вольфрама и не образует самостоятельных крупных частиц, располагающихся в тройных стыках зерен, как это имеет место при спекании порошковых композиций, полученных методов перемешивания. Средняя расчетная толщина межфазных границ в псевдосплаве W + 10 %Ni составляет 50–70 nm (для зерен $d = 1-1.5\,\mu$m) и эффективная работа источника Франка–Рида (образование петель решеточных дислокаций) в таких нанослоях затруднена.

3. Обобщение и анализ экспериментальных результатов

Проанализируем механизмы электроимпульсного спекания субмикронных порошков W@Ni в условиях высокоскоростного нагрева и приложения одноосного давления.

Как было показано выше, зависимость усадки порошков W@Ni от температуры нагрева $L(T)$ имеет трехстадийный характер (рис. 3, a). На зависимости $L(T)$ можно выделить интервал „низких“ температур ($T < T_1$), в котором скорость усадки мала (стадия I), интервал „средних“ температур $T_1 < T < T_2$, соответствующий стадии интенсивной усадки (стадия II), и, наконец, интервал „высоких“ температур $T > T_2$, на которой скорость усадки порошков вновь снижается [43].

Определим механизмы диффузии, контролирующие процесс уплотнения порошков W@Ni на стадиях II и III, определяющих плотность и параметры микроструктуры УМЗ вольфрамовых псевдосплавов.

Для анализа кинетики уплотнения порошков W@Ni в области „средних“ температур (стадия II) можно использовать модель [44], описывающую начальную стадию неизотермического спекания частиц в условиях конкуренции процессов объемной и зернограничной диффузии, а также пластической деформации. Положительный опыт применения модели Янга–Катлера [44] для описания кинетики электроимпульсного спекания вольфрамовых псевдосплавов представлен в работах [25,29], в связи с чем мы не будем подробно останавливаться на описании этой модели и ее базовых предположениях. В рамках модели Янга–Катлера эффективная энергия активации ЭИПС (mQ_{s2}, kT_m) может быть определена по углу наклона зависимости $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$, где ε — относительная усадка, T_m — температура плавления материала, а величина коэффициента m зависит от доминирующего механизма диффузии ($m = 1/3$ для случая зернограничной диффузии, $m = 1/2$ для диффузии в кристаллической решетке, $m = 1$ для вязкого течения (ползучести) материала [44,45]). При определении энергии активации ЭИПС температура плавления псевдосплава W + 10 weight% Ni принималась равной температуре плавления Ni ($T_m = 1726$ K). В [25,29] было показано, что для вольфрамовых псевдосплавов, полученных путем перемешивания субмикронных порошков (W, Ni, Fe), величина $m = 1$; при спекании механоактивированных нанопорошков $m = 1/3$.

Представленные на рис. 8 зависимости $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$ имеют двухстадийный характер, который является типичным для случая нестационарного нагрева (см. [25,29,44]).

Из рис. 8 видно, что при $m = 1$ эффективная энергия активации спекания порошков W@Ni ($mQ_{S2} \sim 5.8-6.4\,\mathrm{kT}_m$) близка к энергии активации диффузии по границам зерен в никеле ($\sim 8\,\mathrm{kT}_m = 115$ kJ/mol [46]). Увеличение температуры предварительного отжига в водороде порошков W@Ni

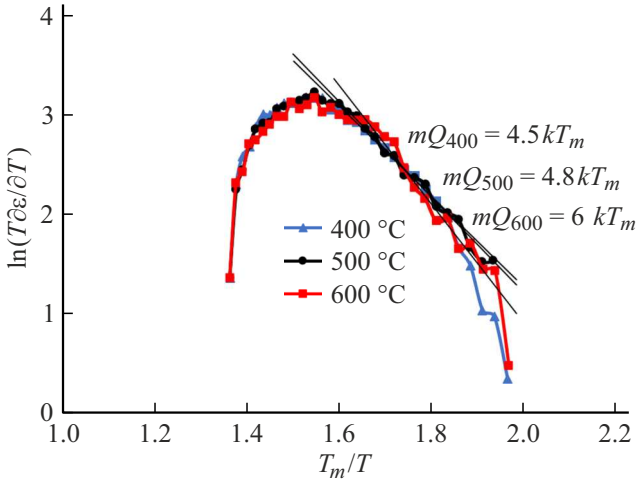

Рис. 8. Температурные зависимости усадки порошков W@Ni в координатах $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$. Расчет энергии активации спекания на стадии II с использованием модели Янга–Катлера.

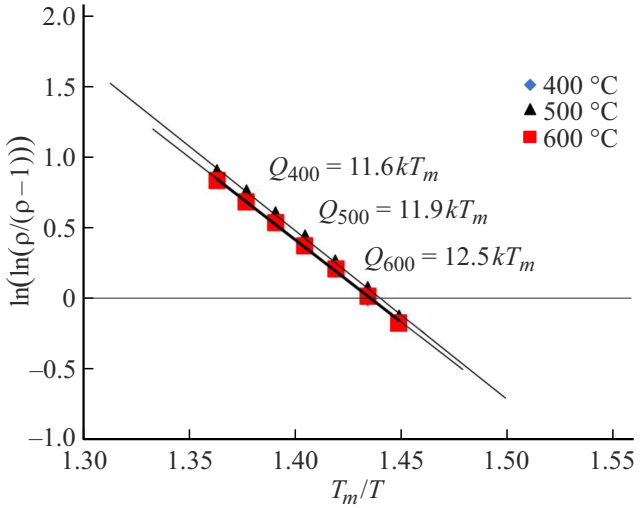

Рис. 9. Температурные зависимости уплотнения в координатах $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(1-\rho/\rho_{th})) - T_m/T$ для порошков W@Ni. Расчет энергии активации спекания на стадии III.

от 400 °C до 600 °C не оказывает существенного влияния на величину энергии активации спекания на стадии II (Q_{s2}). Полученный результат свидетельствует о том, что основным механизмом уплотнения субмикронных порошков W@Ni на стадии II является ползучесть по Коблу (см. также обзор [47]).

Для расчета энергии активации ЭИПС в области „высоких“ температур нагрева (стадии III) может быть использована модель диффузионного растворения пор, находящихся вблизи границ зерен мелкозернистых материалов [48]. В этом случае энергия активации спекания Q_{s3} определяется по углу наклона зависимости $\rho(T)/\rho_{th}$ в координатах $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(1-\rho/\rho_{th})) - T_m/T$, где $\alpha = 0.33$ — коэффициент уплотнения прессовки из порошков W@Ni (рис. 9). Средняя точность определения величины Q_{s3} составляет $\pm 0.5\,\mathrm{kT}_m$.

Зависимости $\ln(\ln(\alpha \cdot \rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th}-1)) - T_m/T$ для порошков W@Ni на стадии III имеют обычный линейный характер. Температура предварительного отжига не влияет на энергию активации спекания Q_{s3}, которая составляет $\sim 11.5-12.2\,\mathrm{kT}_m$. Энергия активации спекания на стадии III превышает энергию активации зернограничной диффузии в никеле, что, вероятно, связано с присутствием в порошках частиц Ni_4W, которые при нагреве трансформируются в частицы η_1-фазы Ni_3W_3C. Отметим, что выделение частиц Ni_4W приводит к упрочнению никелевых сплавов [49,50], а напряжение течения никелевых сплавов с частицами Ni_4W при температурах более 1000 °C очень велико [51] и намного превышает напряжение (70 MPa), при котором происходит электроимпульсное спекание вольфрамового псевдосплава W + 10 %Ni. Кроме того, частицы фазы Ni_4W при повышении температуры нагрева растут за счет поглощения пластичной фазы Ni [52]. Это приводит к уменьшению содержания вязкой металлической фазы Ni в составе вольфрамового псевдосплава W + 10 %Ni и, как следствие, к снижению скорости уплотнения порошков.

Таким образом, можно сделать вывод, что процессы зернограничной диффузии контролируют интенсивность высокоскоростного электроимпульсного спекания порошков W@Ni на стадии III.

Выводы

1. Совместное применение метода химико-металлургического осаждения тонких слоев никеля на поверхность субмикронных частиц вольфрама и метода их высокоскоростного электроимпульсного спекания позволяет получать высокоплотные мелкозернистые вольфрамовые псевдосплавы W + 10 weight%Ni. За счет оптимизации режимов предварительного отжига в водороде порошков W@Ni обеспечивается снижение количества частиц оксидов WO_2 в вольфрамовых сплавах и, как следствие, повышение размера зерна. Образцы мелкозернистых вольфрамовых псевдосплавов обладают повышенной твердостью и вязкостью при индентировании, что обусловлено большой объемной долей и малой протяженностью межфазных границ W/Ni.

2. С использование модели Янга–Катлера и модели диффузионного рассасывания пор вблизи границ зерен определены энергии активации высокоскоростного спекания порошков W@Ni. Показано, что энергия активации спекания порошков W@Ni на стадии интенсивной усадки близка к энергии активации зернограничной диффузии и слабо зависит от времени предварительного отжига порошков в водороде. Повышенные значения энергии активации на стадии высокотемпературного спекания обусловлены присутствием частиц Ni_4W, которые затрудняют процесс пластического течения никеля.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J.V. Haag IV, J. Wang, D.J. Edwards, W. Setyawan, M. Murayama. Scr. Mater., **213**, 114587 (2022). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2022.114587
[2] J. Das, G.A. Rao, S.K. Pabi. Mater. Sci. Eng. A, **527**, 7841 (2010). DOI: 10.1016/j.msea.2010.08.071
[3] К.В. Поварова, П.В. Макаров, А.Д. Ратнер, Е.К. Заварзина, К.В. Волков. Металлы, **4**, 39 (2002).
[4] Y. Sahin. J. Powder Technol., **3-4**, 1 (2014). DOI: 10.1155/2014/764306
[5] A. Kumari, M. Sankaranarayana, T.K. Nandy. Int. J. Refr. Met. Hard Alloys, **67**, 18 (2017). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2017.05.002
[6] R.M. German. Int. J. Refr. Met. Hard Alloys, **108**, 105940 (2022). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2022.105940
[7] X. Gong, J.L. Fan, F. Ding, M. Song, B.Y. Huang, J.M. Tian. Mater. Sci. Eng. A, **528**, 3646 (2011). DOI: 10.1016/j.msea.2011.01.070
[8] S.H. Islam, X. Qu, S.J. Askari, M. Tufail, X. He. Rare Metals, **26**, 200 (2007). DOI: 10.1016/S1001-0521(07)60201-0
[9] L. Zhang, B. Chen, X. Chen, J. Sun, Y. Huang, W. Liu, Y. Ma. Mater. Sci. Eng. A, **852**, 143696 (2022). DOI: 10.1016/j.msea.2022.143696
[10] R. Gero, L. Borukhin, I. Pikus. Mater. Sci. Eng. A, **302**, 162 (2001). DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01369-1
[11] E. Lang, A. Kapat, T.W. Morgan, J.P. Allain. J. Nucl. Mater., **544**, 152672 (2021). DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152672
[12] 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
[13] R. Neu, H. Maier, M. Balden, S. Elgeti, H. Gietl, H. Greuner, A. Herrmann, A. Houben, V. Rohde, B. Sieglin, I. Zammuto. Fusion Eng. Des., **124**, 450 (2017). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.01.043
[14] S. Tõkke, T. Laas, J. Priimets, V. Mikli, M. Antonov. Fusion Eng. Des., **164**, 112215 (2021). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2020.112215
[15] H. Maier, R. Neu, T. Schwarz-Selinger, U. von Toussaint, A. Manhard, T. Dürbeck, K. Hunger. Nucl. Fusion, **60**(12), 126044 (2020). DOI: 10.1088/1741-4326/abb890
[16] 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
[17] В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Г.В. Баранов, М.С. Болдин, А.В. Москвичева, Н.В. Сахаров, Д.Н. Котков, Ю.Г. Лопатин, В.Ю. Белов, Ю.В. Благовещенский, Н.А. Козлова, Д.А. Конычев, Н.В. Исаева. Металлы, **2**, 51 (2014).
[18] Y.J. Wu, Y.K. Li, D.H. Yu. Mater. Sci. Forum., **849**, 745 (2016).
[19] Z.B. Li, K. He, G.H. Zhang, K.C. Chou. Metall. Mater. Trans. A, **51**, 3090 (2020). DOI: 10.1007/s11661-020-05761-w
[20] D.V. Edmonds. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **10**, 15 (1991). DOI: 10.1016/0263-4368(91)90007-B
[21] 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
[22] N. Deng, J. Li, W. Wang, D. Qu, K. Zhang, Z. Zhou. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **95**, 105447 (2021). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105447
[23] N. Deng, J. Li, S. Liang, H. Sun, Y. Guo. Powder Tech., **407**, 117632 (2022). DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117632
[24] L. Ding, D.P. Xiang, Y.Y. Li., C. Li, J.B. Li. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **33**, 65 (2012). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.02.017
[25] A.V. Nokhrin, N.V. Malekhonova, V.N. Chuvil'deev, N.V. Melekhin, A.M. Bragov, A.R. Fillipov, M.S. Boldin, E.A. Lansev, N.V. Sakharov. Metals, **13**, 1432 (2023). DOI: 10.3390/met13081432
[26] S. Eroglu, T. Baykara. J. Mater. Process. Tech., **103**, 288 (2000). DOI: 10.1016/S0924-0136(00)00499-4
[27] M. Tokita. Ceramics, **4**, 160 (2021). DOI: 10.3390/ceramics4020014
[28] E. Olevsky, D. Dudina. *Field-Assisted Sintering* (Springer Int. Publ., 2018), DOI: 10.1007/978-3-319-76032-2
[29] Е.А. Ланцев, Н.В. Малехонова, А.В. Нохрин, К.Е. Сметанина, А.А. Мурашов, Г.В. Щербак, А.В. Воронин, А.А. Атопшев. ЖТФ, **93**, 1550 (2023). DOI: 10.61011/JTF.2023.11.56486.143-23
[30] Е.А. Ланцев, Н.В. Малехонова, В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Ю.В. Цветков, Ю.В. Благовещенский, М.С. Болдин, П.В. Андреев, К.Е. Сметанина, Н.В. Исаева. ФХОМ, **1**, 24 (2022). DOI: 10.30791/0015-3214-2022-2-35-54
[31] Е.А. Ланцев, Н.В. Малехонова, В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Ю.В. Цветков, Ю.В. Благовещенский, М.С. Болдин, П.В. Андреев, К.Е. Сметанина, Н.В. Исаева. ФХОМ, **2**, 35 (2022). DOI: 10.30791/0015-3214-2022-2-35-54
[32] D.V. Dudina, N.Yu. Cherkasova. Mater. Lett., **365**, 136411 (2024). DOI: 10.1016/j.matlet.2024.136411
[33] M.B. Shongwe, S. Diouf, M.O. Durowoju, P.A. Olubambi, M.M. Ramakokovhu, B.A. Obadele. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **55**, 16 (2016). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2015.11.001
[34] 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
[35] B. Guennec, D. Tingaud, R. Pires-Brazuna, L. Perrière, N. Horikawa, G. Dirras. J. Alloy. Compd., **966**, 171490 (2023). DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171490
[36] Z.Z. Fang, C. Ren, M. Simmons, P. Sun. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **92**, 105281 (2020). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105281
[37] D.V. Dudina, B.B. Bokhonov. Adv. Powd. Tech., **28**, 641 (2017). DOI: 10.1016/j.apt.2016.12.001
[38] K.E. Smetanina, P.V. Andreev, A.V. Nokhrin, E.A. Lantsev, V.N. Chuvildeev. J. Alloy. Compd., **973**, 172823 (2024). DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.172823
[39] E. Fortuna, K. Sikorski, K.J. Kurzydlowski. Mater. Charact., **52**, 323 (2004). DOI: 10.1016/j.matchar.2004.06.011
[40] Д.П. Родионов, И.В. Герасьева, Ю.В. Хлебникова, В.А. Сазонова, Б.К. Соколов. ФММ, **99**, 88 (2005).
[41] D.V. Dudina, B.B. Bokhonov, A.V. Ukhina, A.G. Anisimov, V.I. Mali, M.A. Esikov, I.S. Batraev, O.O. Kuzhnechik, L.P. Pilinevich. Mater. Lett., **168**, 62 (2016). DOI: 10.1016/j.matlet.2016.01.018

[42] J. Wang, J. Ding, W. Liu, Y. Ma, W. Zhu, S. Meng, C. Liang, Q. Cai. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **114**, 106251 (2023). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2023.106251
[43] M.N. Rahaman. *Ceramic processing and sintering*. 2nd ed. (Marcel Dekker Inc., NY., 2003)
[44] W.S. Young, I.B. Culter. J. Am. Ceram. Soc., **53**, 659 (1970). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12036.x
[45] A.K. Nanda Kumar, M. Watabe, K. Kurokawa. Ceram. Int., **37**, 2643 (2011). DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.04.011
[46] Г.Дж. Фрост, М.Ф. Эшби. *Карты механизмов деформации* (Металлургия, Челябинск, 1989)
[47] J. Webb, S. Gollapudi, I. Charit. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **82**, 69 (2019). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.03.022
[48] В.Н. Чувильдеев, М.С. Болдин, Я.Г. Дятлова, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян. Неорганические материалы, **51**, 1128 (2015). DOI: 10.7868/S0002337X15090031
[49] Y. Li, Y. Xiong, H. Li, S. Han, F. Ren, C. Wang. Coatings, **14**, 230 (2024). DOI: 10.3390/coatings14020230
[50] S. Hayata, S. Oue, H. Nakano, T. Takahashi. ISIJ Int., **55**, 1083 (2015). DOI: 10.2355/isijinternational.55.1083
[51] Y. Li, Y. Xiong, J. Tang, S. Han, F. Ren, C. Wang, S. Wang. Coatings, **14**, 323 (2024). DOI: 10.3390/coatings14030323
[52] S. Inomata, M. Kajihara. J. Alloy. Comp., **509**, 4958 (2011). DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.01.139