

На правах рукописи



Климова Ольга Геннадьевна

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ
ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ
ПОРОШКОВ

Специальность 05.16.01 – Metalловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2011

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук,
Толочко Олег Викторович

Официальные опоненты: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Кадомцев Андрей Георгиевич
кандидат технических наук, доцент
Фармаковский Борис Владимирович

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Защита состоится « 15 » декабря 2011 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, химический корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан « 09 » ноября 2011 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
доктор технических наук, профессор



Кондратьев С.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Разработка новых жаропрочных материалов и их применение во многих отраслях промышленного производства: в космической технике, ракетно- и самолетостроении, металлургии, энергетике, химической промышленности и т.д. обуславливает возрастающий интерес исследователей к изучению структуры и свойств тугоплавких металлов, сплавов и композиционных материалов на их основе, а также методов их получения. Вследствие высокой температуры плавления эти материалы и изделия из них производят практически только методами порошковой металлургии.

В настоящее время для получения жаропрочных материалов с низкой пористостью и высокими механическими характеристиками наиболее распространенными технологиями изготовления являются: спекание в дуге плазмы, микроволновое спекание в плазме, горячее изостатическое прессование и т.д. Однако перечисленные методы связаны с необходимостью использования высокотехнологичного дорогостоящего оборудования.

Важнейшими материалами высокотемпературной техники являются вольфрам и сплавы на его основе. Его тугоплавкость ($T_{пл}=3400^{\circ}\text{C}$) стимулировала развитие порошковой технологии как промышленного получения в дисперсном состоянии, так и методов консолидации до высокоплотного состояния. Чистый вольфрам спекается при достаточно высоких температурах $2200-2400^{\circ}\text{C}$. Однако даже при данных условиях плотность образцов составляет не более 96 % от теоретической. Для получения плотных материалов на основе вольфрама используют активированное спекание – спекание порошковой формовки при воздействии химических и физических факторов, вызывающих интенсификацию спекания.

В этом плане следует отметить активирующее массоперенос (уплотнение) влияние малых добавок металлов Me^{VIII} (железо, кобальт, никель), известное как эффект Агте-Вацека. Неполное удаление этих добавок, вводимых, как правило, не более 0,5 %, сопровождается рядом негативных последствий таких, как появление закрытой пористости и стремительный рост зерна. Также активно используется введение добавок оксидов редкоземельных металлов. Однако происходит резкое снижение прочностных характеристик при увеличении температуры. Другим методом увеличения плотности спеченных заготовок является механическая активация порошков вольфрама, однако велика вероятность появления оскольчатых частиц размером до 20 мкм. Спекание жаропрочных сплавов на основе вольфрама проводится при высоких температурах, что также негативно влияет на размер зерна.

В связи со стремительным развитием нанотехнологий в качестве активаторов спекания жаропрочных материалов в последнее время стали использовать ультрадисперсные порошки. Уникальность наночастиц связана с их высокой активностью. Положительные результаты в использовании наночастиц металлов, как активаторов спекания, были получены на частицах никеля и меди. Возможность использования ультрадисперсных порошков вольфрама в качестве активатора предполагалась, но положительных результатов получено не было.

Таким образом, разработка технологии получения высокоплотных материалов на основе вольфрама является актуальной задачей на сегодняшний день.

Целью работы является разработка технологии получения плотных материалов на основе вольфрама с использованием активированного спекания наночастицами вольфрама и изучение механических характеристик полученных композитов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Анализ научно-технической литературы по получению наночастиц вольфрама, методам активации спекания жаропрочных материалов, проблеме изготовления высокоплотных композиционных материалов на основе вольфрама.
2. Экспериментальное исследование возможностей получения наночастиц вольфрама методом газофазного синтеза в вертикальном реакторе и выбор параметров синтеза: температуры испарения прекурсора и температуры реактора, расхода газа-носителя, обеспечивающих получение высокочистого порошка вольфрама.
3. Изучение закономерностей одноосного прессования и свободного спекания микронных порошков вольфрама с микродобавками никеля, механоактивированных порошков вольфрама.
4. Изучение закономерностей спекания микронного вольфрама с добавками наночастиц, сравнительный анализ с вышеуказанными методами активированного спекания.
5. Выбор тугоплавких карбидов металлов для получения композиционных материалов на основе вольфрама, отработка режимов механоактивации для микронных порошков и исследование структуры механоактивированных порошков.

6. Разработка технологии изготовления композиционных материалов на основе вольфрама с различным содержанием тугоплавких карбидов и изучение влияния добавок наночастиц вольфрама на плотность композитов.
7. Изучение механических характеристик полученных композитов с использованием добавок наночастиц и холодного изостатического прессования (ХИП).
8. Определение области возможного применения высокоплотных композиционных материалов, полученных с использованием наночастиц W.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Показана возможность получения наноразмерных порошков вольфрама методом газофазного синтеза в проточном реакторе, имеющих средний размер частиц 8-25 нм в зависимости от экспериментальных параметров, с узким распределением частиц по размерам, исследованы их структура и свойства. Экспериментально определены области получения различных продуктов реакции в зависимости от температуры реактора и расхода несущего газа. Установлено влияние параметров процесса синтеза на размер, морфологию и структуру частиц.
2. На основе проведенного теоретического и экспериментального сравнительного анализа методов активированного спекания сплавов вольфрама: механоактивация исходных порошков, добавки поверхностно активных металлов, добавки наноразмерных частиц, а также их сочетаний, установлены преимущества разработанного метода, основанного на использовании смеси микронных и наноразмерных порошков вольфрама. Показана возможность снижения температуры спекания более чем на 400°C для жаропрочных сплавов на основе вольфрама с получением высокоплотного материала с дисперсной структурой и сохранением химического состава.
3. Экспериментально установлены закономерности процесса активированного спекания с использованием наночастиц вольфрама. Показано, что на начальных стадиях спекания при температурах 1000-1100°C основную роль играет взаимодействие между наноразмерными частицами и поверхностным слоем микронных порошков, стимулирующее поверхностную диффузию. При свободном спекании это приводит к более интенсивному уплотнению под действием капиллярных сил за счет межчастичного скольжения с последующим

ростом исходных микронных частиц, обусловленным «присоединением» наночастиц, распределенных в объеме.

4. Установлены закономерности механического измельчения в вибромельницах порошков вольфрама, карбидов гафния и циркония при их совместном и раздельном помоле в зависимости от таких параметров, как материал мелющих тел, время и среда измельчения, соотношение компонентов.
5. Показано положительное влияние введения карбидной фазы размером 150-300 нм на уплотнение прессовок при спекании. Это связано как с экранирующим эффектом добавки, препятствующим укрупнению частиц матричной фазы, когда при спекании брикета сохраняется развитая сеть границ между частицами, так и с более интенсивными диффузионными процессами на межфазных границах в эвтектических системах W-HfC и W-ZrC.

Объектами исследования являлись метод газофазного синтеза, методы активированного спекания композиционных жаропрочных материалов, наночастицы металлов, тугоплавкие порошковые материалы.

Методы исследования. Для решения поставленных задач были использованы современные методы исследования структуры и свойств материалов: оптическая, электронная сканирующая и просвечивающая микроскопия высокого разрешения, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, гравиметрический анализ, дилатометрический анализ, методы анализа твердости и микротвердости, статические испытания на изгиб при температурах 20°C и 1550°C, ультразвуковой метод определения модуля упругости, а также обработка экспериментальных данных с применением статистических методов анализа результатов.

Практическая ценность работы.

1. Разработан метод получения наночастиц вольфрама, основанный на разложении карбонила вольфрама, позволяющий получать наноразмерные порошки вольфрама заданной дисперсности.
2. Предложен метод получения спеченных сплавов на основе вольфрама, существенно упрощающий технологические режимы изготовления плотных компактов из жаропрочных материалов за счет использования добавок наноразмерных металлических частиц.
3. Показана возможность использования предложенного метода активированного спекания для композиционных материалов на основе вольфрама на примере эвтектической системы W-HfC, сохраняющих дисперсную структуру и высокий уровень механических свойств как минимум до 1550 °C.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Условия получения методом газофазного синтеза наноразмерного высокочистого порошка вольфрама, имеющего средний размер 8-25 нм.
2. Закономерности прессования и активированного спекания вольфрама в зависимости от размеров порошка и метода активации.
3. Характер взаимодействия вольфрамовой микронной матрицы и добавок металлических наночастиц, заключающийся в интенсивной поверхностной диффузии при температурах 1000-1100 °С.
4. Режимы механического измельчения тугоплавких карбидов гафния и циркония в вибромельнице, позволяющие добиться размера частиц 150-300 нм.
5. Технология изготовления плотных композиционных материалов на основе вольфрама с использованием добавок наночастиц и ХИП, позволяющая получать высокоплотный спеченный материал с ультрамелким зерном при температурах ниже 2000 °С.
6. Результаты исследования структуры и свойств композиционных материалов, полученных по разработанной технологии.

Апробация работы.

Основные результаты работы были обсуждены на отечественных и международных конференциях: на Международном симпозиуме «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка» (Белоруссия, Минск, 2009 г.), на XIII Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах» (СПбГПУ, 2009 г.), на VIII конференции молодых ученых и специалистов ЦНИИ КМ «Прометей» (СПб, 2009 г.), на Международной конференции «Information and Structure in the Nanoworld» (СПб, 2009 г.), на 9 Международной конференции «Solid State Chemistry» (Чехия, Прага, 2010 г.), на 19 Международной конференции «International Baltic Conference Materials Engineering & Baltrib *2010» (Латвия, Рига, 2010 г.).

Публикации. Самостоятельно и в соавторстве по теме диссертации опубликовано 11 работ, из них 4 – в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК РФ.

Личный вклад автора состоит в разработке конкретных планов исследований по изучению характеристик процесса активированного спекания в вольфраме и композиционных материалах, непосредственном участии в проведении экспериментов, анализе и изложении результатов исследований.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержит 150 машинописных листов, включая 93 рисунка, 15 таблиц, 115 наименований библиографических ссылок.

Автор выражает глубокую признательность за помощь в проведении экспериментальных исследований и подготовке работы зав. каф. ХТТТК СПбГТИ(ТУ), д.т.н., профессору Орданьяну С.С.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении показана актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая ценность, представлены основные положения работы, выносимые на защиту.

В первой главе приведены физические и химические свойства вольфрама, промышленная технология получения его порошка: восстановление WO_3 водородом в трубчатых электрических печах при 700-850°C. Рассмотрено развитие науки по получению жаропрочных композиционных материалов на основе вольфрама. Приведены сведения о методиках синтеза наночастиц вольфрама: плазмохимический синтез, электровзрыв вольфрамовой проволоки, под действием лазерного излучения, механический и механохимический синтез с использованием порошков вольфрама и его оксида. Особое внимание уделено газофазному синтезу, основанному на испарении металлов, сплавов, металлоорганических соединений при контролируемой температуре в атмосфере инертного или защитного газа с последующей конденсацией пара вблизи или на холодной поверхности. Одним из главных достоинств аэрозольного синтеза является возможность получения тонкодисперсных порошковых материалов.

Основное внимание уделено активированному спеканию жаропрочных материалов. Активация процесса спекания обеспечивается предварительным активированием порошков (например, измельчением), введением в шихту или в атмосферу спекания активирующих добавок, наложением на спекаемую систему ультразвуковых колебаний или давлений и др.

Наиболее популярным способом активированного спекания являются добавки более активных металлов Me^{VIII} (железо, кобальт, никель). Добавка никеля до 0,5 масс.% активирует спекание образцов смеси порошков вольфрама и молибдена при 1200 °C и позволяет достичь 90% относительной плотности в течение 1 часа выдержки. Однако при спекании вольфрама неполное удаление этих активирующих добавок, вводимых, как правило, не более 0,5% может сопровождаться рядом негативных последствий, например: рост зерна

вольфрама, снижение высокотемпературных механических характеристик спеченного материала.

Учитывая огромную разницу между температурами начала спекания микронных и наночастиц, вполне возможно использование ультрадисперсных порошков в качестве активаторов спекания материалов на основе вольфрама. Уменьшение размеров частиц до наноразмерного состояния существенно влияет на диффузионные процессы. Таким образом, с помощью добавок наночастиц вольфрама можно значительно снизить температуру спекания и не загрязнить матрицу. Данный способ активации целесообразно использовать для жаропрочных композиционных материалов систем вольфрам – карбиды тугоплавких металлов. В связи с непосредственным влиянием активирующих добавок на свойства таких материалов, необходимо изучение механических характеристик с целью установления взаимосвязи между выбором процесса спекания и конечными свойствами.

На основании вышеизложенного были сформулированы цель работы и задачи исследования.

Во второй главе приводятся описания используемых в работе исходных материалов, технологических процессов, технологического и исследовательского оборудования, методик исследований и испытаний.

Для проведения работы были использованы следующие порошковые материалы: гексакарбонил вольфрама ($W(CO)_6$), порошок вольфрама дисперсностью 1-5 мкм, порошок вольфрама марки ПВВ дисперсностью 0,8-1 мкм, порошок карбида гафния дисперсностью 1-2 мкм, порошок карбида циркония 3-5 мкм, ультрадисперсный порошок нитрида титана со средним размером 0,3-0,5 мкм, порошок карбонильного никеля с размером частиц 1-2 мкм.

Получение наночастиц вольфрама осуществлялось в уникальной установке газофазного синтеза при контролируемом термическом разложении гексакарбонила вольфрама в атмосфере инертного газа (He и Ar), температура испарения прекурсора (гексакарбонил вольфрама) варьировалась в диапазоне 90-110°C, температура реактора варьировалась в диапазоне 500-1100°C. В результате была изучена взаимосвязь регулируемых параметров и получаемых вольфрамсодержащих частиц.

Механическое измельчение порошков вольфрама, карбидов циркония и гафния осуществлялось в вибрационной мельнице, для предотвращения окисления порошков в качестве среды использовался изопропиловый спирт. Для измельчения использовались различные мелющие тела: шары из карбида вольфрама $d=10$ мм, шары ($d=1$ см) и стержни ($d=4,5$ мм; $h=1,5$ см) из вольфрама.

Время измельчения варьировалось в интервале 20-80 часов. Перемешивание порошков для изготовления смесей проводили в «пьяной бочке» в течение 24 часов.

Прессование порошковых смесей проводили в цилиндрической и прямоугольной пресс-формах, при давлениях от 50 до 1000 МПа. Также использовали холодное изостатическое прессование (ХИП) с давлением 1,5-2 ГПа. Спекание проводилось в вакууме в дилатометрической установке по следующему режиму: нагревание до 1850 °С со скоростью 400°С/час, выдержка при 1850 °С в течение 1 часа, охлаждение до 900 °С со скоростью 400°С/час, затем неконтролируемое охлаждение в вакууме до температур не превышающих 200 °С.

В работе использованы следующие методы исследования состава, структуры и свойств полученных материалов:

Методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ), фрактографические исследования, оптическая металлография. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы были проведены на дифрактометре ДРОН-2, CuK α монохроматизированном излучении.

Были исследованы следующие механические характеристики: модуль упругости (E), микротвердость, предел прочности при испытаниях на трехточечный изгиб при температуре 20 °С и четырехточечный изгиб 1550 °С. Высокотемпературные испытания на изгиб проводили в вакууме.

В третьей главе приведены результаты синтеза наночастиц вольфрама. Предварительные термодинамические расчеты фазовых равновесий в системе W-CO-O₂ показали, что при повышении температуры вероятность образования чистого вольфрама увеличивается. Наночастицы на основе вольфрама были синтезированы при температурах в реакторе от 500°С до 1100°С, при использовании аргона в качестве несущего газа.

Микрофотографии частиц вольфрама и частиц, имеющих аморфную структуру, приведены на рис.1. Частицы, независимо от фазового состава, имеют сферическую форму, средний размер от 10 до 30 нм.

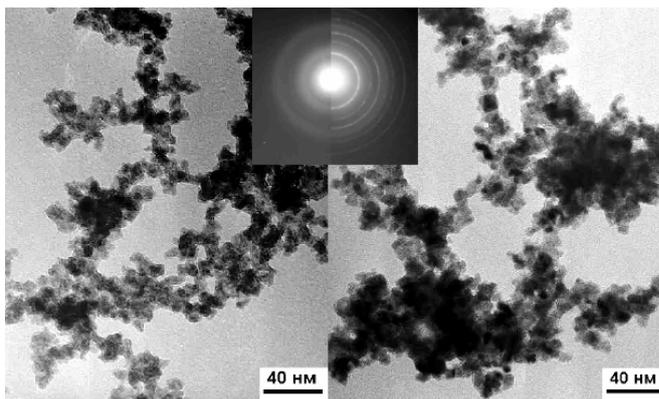


Рис.1. Микрофотографии наночастиц на основе вольфрама, полученных на ПЭМ.

При температуре реактора ниже 470°C наночастиц не образовывалось. При одинаковой концентрации паров карбонила вольфрама в газовой смеси состав полученного порошка в основном зависит от температуры реактора (определяет термодинамику процессов в реакторе) и расхода аргона (определяет кинетику).

При увеличении температуры синтеза и при уменьшении расхода газа размер частиц увеличивается, что связано с увеличением времени пребывания частиц при повышенных температурах в печи, т.е. с увеличением числа столкновений между частицами, процессом, приводящим к преимущественному росту больших частиц за счет присоединения более мелких. Характерные зависимости среднего размера наночастиц от условий получения представлены на рис.2.

При низких расходах газа и при температурах ниже 900°C в структуре появляется существенное количество карбида WC_{1-x} . При увеличении расхода разгоняющего газа происходит уменьшение размеров частиц, и уменьшение доли карбида. При увеличении температуры опыта размеры частиц увеличиваются, и в структуре появляется существенное количество твердого раствора на основе вольфрама. При увеличении температуры выше 900°C по результатам рентгеновского анализа частицы состоят целиком из вольфрама. Это может объясняться уменьшением, как времени реакции, так и концентрации монооксида углерода при увеличении расхода разгоняющего газа, а также уменьшением количества свободного углерода, образующегося при диспропорционировании монооксида при увеличении температуры.

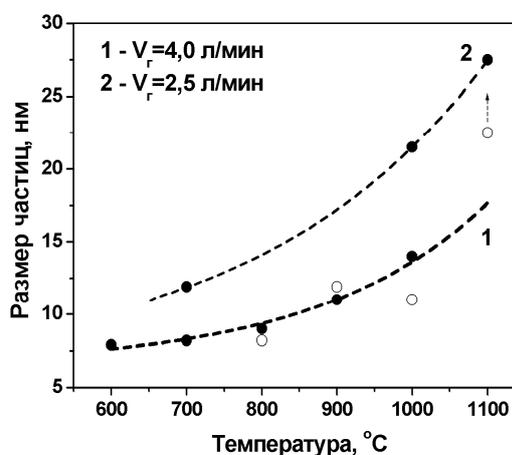


Рис.2. Зависимость размера частиц на основе вольфрама от температуры реактора.
 V_g – расход газа, проходящего через реактор.

Размер полученных наночастиц вольфрама изменялся в пределах 8-25 нм в зависимости от параметров синтеза. Химический анализ показал, что содержание углерода в таких частицах не превышает 0,1 масс.%. Можно отметить также уменьшение параметра кристаллической решетки вольфрама при уменьшении размеров частиц. Измеренное для наночастиц значение на 0,2-0,3% (в зависимости от размера) меньше, чем параметр кристаллической решетки эталонного образца микронного вольфрамового порошка, который, в пределах погрешности эксперимента, равен табличному значению параметра решетки чистого вольфрама ($a_{(окк-W)} = 3,164 \text{ \AA}$), вероятно из-за сжимающих напряжений, вызываемых поверхностным натяжением.

В четвертой главе проведены исследования по получению высокоплотных компактов из вольфрама с помощью активированного спекания с использованием добавок никеля, механоактивации исходных порошков; затем проведено сравнение выше указанных методов с использованием добавок наночастиц вольфрама в количестве 10-30 масс.% в качестве активатора.

Изначально был исследован механизм прессования порошков вольфрама различной дисперсности (рис.3). Первичная консолидация изученных порошков существенно различается. Так, при прессовании наноразмерного вольфрама плотность брикетов (ρ) не превышает 0,4 от теоретической и слабо изменяется в исследованном интервале давлений. Одномикронный порошок уплотняется до $\rho=0,53$, а введение 30% наноразмерного порошка снижает относительную плотность до 0,47. Прессуемость порошков вольфрама с $d_{cp}=2-3$ мкм существенно превосходит отмеченные выше, и относительная плотность достигает величины $\rho=0,7$ (при давлении прессования 1000 МПа).

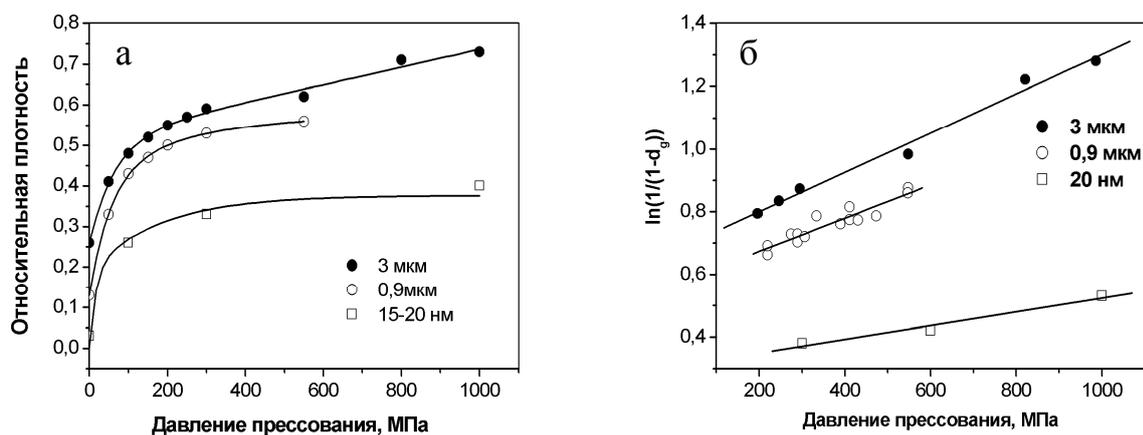


Рис.3. Кривые прессования исходных порошков (а), и уплотняемость исходных порошков по уравнению (1) (б).

На начальных этапах процесс уплотнения идет за счет проскальзывания и перераспределения частиц, а затем за счет пластической деформации порошка в точках контакта между соприкасающимися частицами; в определенный момент один из механизмов может преобладать. На второй стадии процесс уплотнения может быть описан уравнением:

$$\ln(1/(1-d_g)) = KP+A, \quad (1)$$

где d_g – плотность при давлении прессования; P , K и A – константы. Как следует из рис.3б, для всех изученных порошков после приложения давления в 200 МПа преобладает вторая стадия уплотнения.

Полученные dilatометрические данные о линейной усадке спекаемых брикетов (рис.4) демонстрируют существенное различие в протекании процессов вторичной консолидации в зависимости от дисперсности вольфрама и применяемых методов активации процессов массопереноса. В исходных промышленных порошках в исследуемом температурном интервале (до 1850°C) усадочные явления, даже в присутствии 0,5 % никелевого активатора, не превышали 4%. Механоактивация, сопровождающаяся появлением пластинчатых частиц толщиной $>0,5\mu\text{м}$ (рис.4а) и заметной фракции частиц 200-500 нм, существенно активирует усадочные процессы (рис.4б). При механоактивации порошков существенно вырастает плотность дислокаций, возможно возникновение дислокационных структур, разрушающихся при температурах превышающих $0,4T_{\text{пл}}$. Поэтому механоактивированные порошки проявляют максимальную скорость уплотнения в температурном интервале 1550-1700 °С, и при достижении максимальной в наших экспериментах температуре 1850 °С усадка продолжается.

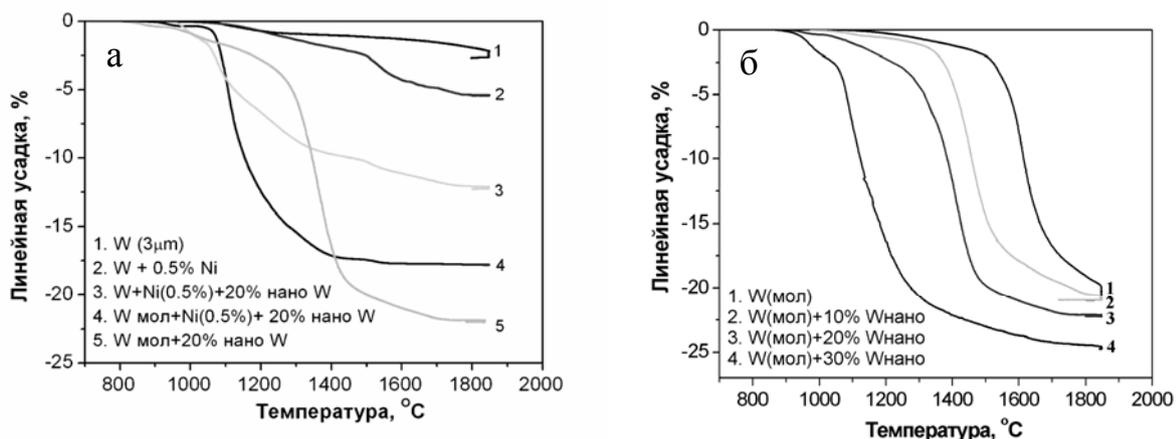


Рис. 4. Линейная усадка при активированном спекании микронного порошка с различными добавками (а) и добавками наночастиц вольфрама (б).

Присутствие в прессовке нарастающего количества наноразмерного порошка вольфрама приводит как к росту общей усадки (рис.4б), так и к заметному снижению температуры максимальной скорости спекания. Так, введение 30 % наночастиц вольфрама снижает этот интервал температур до 1100 – 1200°C, т.е. более, чем на 450°C, с замедлением, практически до остановки дальнейшей усадки выше 1850°C. Если в такие порошки вводить 0,5% Ni ($W_{\text{мол}}+20\%$ наноразмерного W+0,5Ni – кривая 4 на рис.4(б), то это по сравнению с аналогичным составом, не содержащим никель (кривая 5 рис.4а, кривая 3 рис.4б) сопровождается также снижением температурного интервала ускоренной усадки на ≈ 200 °С. Однако брикет, не содержащий Ni, продолжает уплотняться до 1850 °С, в то время, как брикет с добавками никеля после

1400°C усадку практически прекратил. Это может быть следствием того, что испаряющийся никель выше 1400 °С препятствует спеканию.

Максимальная плотность до 96,5% от теоретической достигается в брикетах с добавкой 20% нанопорошка вольфрама. Трудность достижения $\rho \rightarrow 1,0$, вероятно, связана с тем обстоятельством, что с повышением содержания наночастиц вольфрама снижается исходная плотность прессовки (см. выше) и повышается вероятность возникновения стоков вакансий (закрытой пористости). Наивысшую плотность (98%) и малый размер зерен после спекания при 1850°C имеют образцы из субмикронного порошка вольфрама ($d=0,8-1,0$ мкм) с добавкой 20% наночастиц W, при этом размер зерен не превышает $d=2,0-2,5$ мкм. Таким образом, в результате проведенных исследований было решено использовать для изготовления композитов порошок вольфрама дисперсностью 0,8-1 мкм и добавки наночастиц в количестве 10-20 масс. %.

Для определения взаимодействия между микронными и нанопорошками было проведено исследование в диапазоне температур 900-1100°C. Установлено, что при 900°C процесс спекания еще не начинается, однако уже при 1000°C происходит образование оболочки из наночастиц вокруг микронных порошков (рис.5). Таким образом, происходит интенсивная поверхностная диффузия между наночастицами и поверхностным слоем микронной матрицы. В результате уже при 1000-1100°C начинается спекание микронного порошка. Скорей всего интенсивное уплотнение происходит под действием капиллярных сил за счет межчастичного скольжения с последующим ростом исходных микронных частиц, обусловленным «присоединением» наночастиц, распределенных в объеме.

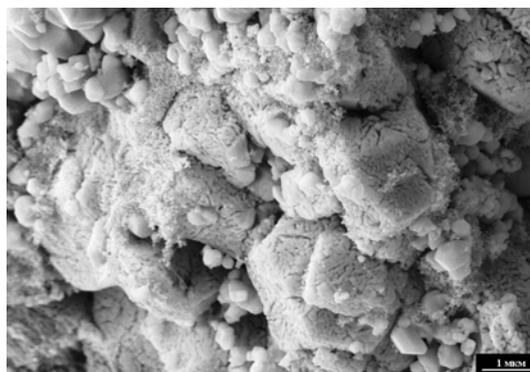


Рис.5. Микрофотография структуры W+20масс.% наночастиц, полученной при 1000 °С.

В пятой главе представлены результаты разработки технологии получения высокоплотных композиционных материалов системы W-HfC и исследованы их механические свойства. Плотность после спекания композиционных материалов на основе вольфрама без дополнительной обработки составляет 95 - 98% от теоретической; при использовании холодного изостатического прессования плотность увеличилась на 1-1,1% (рис.6).

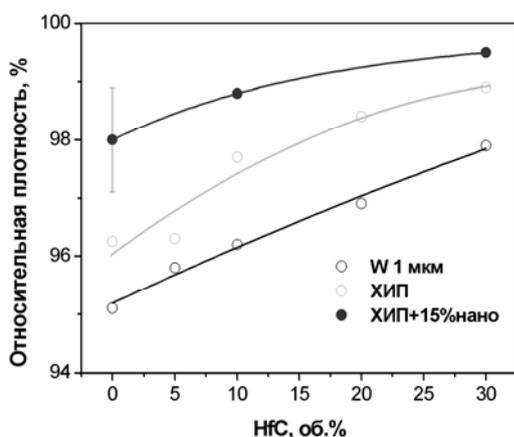


Рис.6. Зависимость плотности образцов от содержания карбида гафния.

В случае использования добавок нанопорошков W и ХИП вся серия образцов обладает плотностью более 98% от теоретической. К примеру, композит, содержащий 30 об.% HfC, обладает практически теоретической плотностью (99,6%). Анализ экспериментальных данных плотности и параметров структуры позволил установить, что введение субмикронных частиц HfC существенно подавляет рост зерен вольфрама и позволяет получить плотную композицию с $\rho \rightarrow 0,99$.

Это может быть связано как с экранирующим эффектом второй фазы, которая подавляет рост зерен матричной фазы, и спекание брикета идет при сохранении развитой сети межфазных границ, так и с более интенсивными диффузионными процессами на межфазных границах в эвтектической системе W-HfC ($T_{эвт}=2950$ °С). Это обеспечивает получение практически беспористых композиций W-HfC при $T=1850-1900$ °С; диаметр пор не превышает 0,5 мкм; размер зерна матрицы (вольфрама) остается на уровне 1,1-1,4 мкм, а средний размер карбидной фазы не превышает 0,5-0,6 мкм.

Введение такого активатора, как наноразмерный порошок вольфрама, повышает плотность спеченных заготовок на 2-3 % в зависимости от содержания карбида гафния, т.е. сочетание наночастиц вольфрама и субмикронных частиц вольфрама и карбида гафния позволяет получить материал на основе вольфрама с высокой плотностью ($\rho \rightarrow 1$) и ультрамелким зерном при температурах, не превышающих 2000 °С.

Для определения механических характеристик материала были использованы образцы с плотностью более 98,5% от теоретической. Были определены модуль упругости и твердость образцов с различным содержанием карбида гафния. Полученные экспериментальные значения модуля Юнга совпадают с расчетными данными в пределах погрешности, что говорит о достоверности полученных значений. Твердость образцов медленно возрастает при содержании карбида гафния до 20 об.% и резко увеличивается при содержании 30%, что можно объяснить перколяционными эффектами в структуре, которые проявляются при такой концентрации карбида. Таким образом, при концентрации карбида гафния более 20 об.%, твердость композитов определяется твердостью возникающего трёхмерного каркаса из частиц HfC. Высокотемпературные измерения выполнены в интервале

температур от 1000°C и выше. Влияние температуры и содержания карбида гафния на предел прочности на изгиб для чистого вольфрама и для композитов показаны на рис.7.

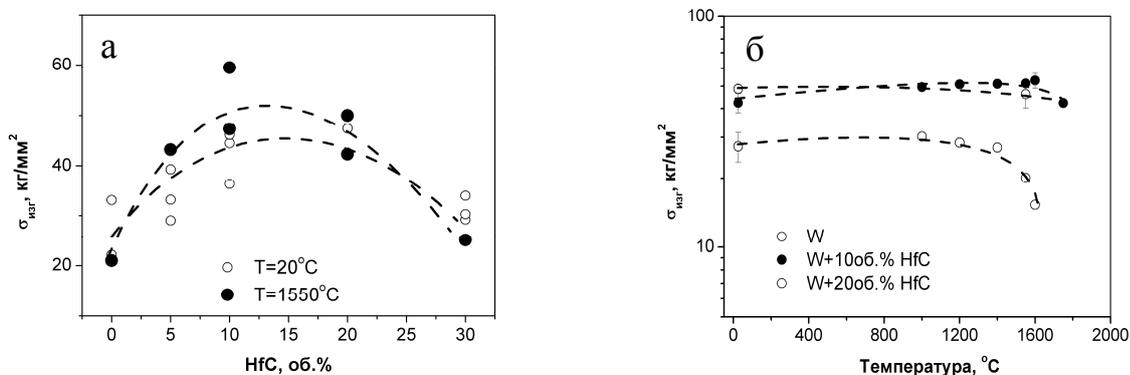


Рис.7. Влияние температуры (а) и концентрации карбида гафния (б) на прочность образцов.

Как показано на графике, прочность вольфрама резко уменьшается при температурах выше $1450^\circ C$. В то же время, композиционные материалы удерживают тот же уровень свойств. Не обнаружено уменьшение предела прочности композитов до температур $1650^\circ C$. Кривая предела прочности обладает максимумом при концентрациях HfC 10-20 об.%, при больших концентрациях карбида происходит уменьшение прочности, что скорее всего связано с сильным охрупчиванием образцов.

Данный класс материалов может быть использован для изготовления элементов высокотемпературных установок, так как сохраняет высокие прочностные характеристики при температурах до $1650^\circ C$. В сравнении с ними нагруженные элементы установок из чистого вольфрама при этих температурах существенно разупрочняются.

Общие выводы:

1. Установлены закономерности прессования и активированного спекания порошков вольфрама разной дисперсности, влияние микродобавок никеля и тугоплавких карбидов на структуру и свойства спеченных заготовок. Показано, что предложенный метод активации, заключающийся в использовании наноразмерных металлических частиц в качестве добавок, позволяет получать спеченные образцы на основе вольфрама с плотностью свыше 98% от теоретической при температурах ниже $2000^\circ C$.

2. Установлены процессы взаимодействия между микронной матрицей и наноразмерными частицами на начальных стадиях спекания при температурах 1000-1100 °С. Показано, что при данных температурах происходит взаимодействие между микронными и нанопорошками, стимулирующее интенсивную поверхностную диффузию.
3. Методом парофазного разложения гексакарбонила вольфрама в потоке инертного газа синтезированы наночастицы на основе вольфрама среднего размера 8-25 нм. Экспериментально определены области получения различных продуктов реакции в зависимости от экспериментальных параметров.
4. Установлены закономерности виброизмельчения тугоплавких карбидов гафния и циркония в среде изопропилового спирта в течение 80 часов, в результате которого были получены порошки дисперсностью 150-300 нм.
5. Установлено влияние добавок мелкодисперсного карбида гафния, играющего роль ингибитора роста зерен вольфрама, позволяющего получать средний размер зерна 1-1,5 мкм.
6. Разработана технология получения высокоплотных жаропрочных композиционных материалов на основе вольфрама, которая сочетает холодное изостатическое прессование и добавки наноразмерных частиц в количестве 20 масс.%, позволяющая получать образцы с плотность 99,6 % от теоретической.
7. Получены композиционные материалы системы W-HfC, способные выдерживать нагрузки при изгибе до 50 кг/мм² при температурах 1500-1650 °С.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Tolochko O. V., Klimova O. G., Ordanian S. S., Cheong D.-I., Kim Y. Effects of Tungsten Nanoparticles Additions on the Densification of Micron Size Tungsten Powder // Reviews of Advanced Material Science. –2009. –Vol. 21. – №2. –P. 192–199.

2. Вихман С. В., Климова О. Г., Орданьян С. С., Толочко О. В., Cheong D.-I. Активированное спекание композиционных материалов W-HfC // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. –2010. –№ 2. – С. 13–17.

3. Климова О. Г., Несмелов Д. Д. Получение и механические свойства композиционных материалов системы W-HfC // Вопросы материаловедения. –2010. –№ 2 (62). – С. 45–50.

4. **Vikhman S. V., Klimova O. G., Ordanian S. S., Tolochko O. V. and Cheong D.-I. Activated Sintering of W–HfC Composite Materials // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. –2011. –Vol. 52. –№. 3. – P. 285–289.**

5. Климова О. Г., Толочко О. В., Cheong D.-I. Активированное спекание композиционных материалов W-HfC // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сб. докл. Междунар. симп., Минск, Беларусь, 25-27 мар., 2009. –2009. –Т. 2. – С. 86–91.

6. Климова О. Г., Несмелов Д. Д., Cheong D.-I., Kim Y. Исследование процессов спекания в композиционных материалах W-HfC // Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах: сб. докл. XIII Всеросс. конф., Санкт-Петербург, 18 мая, 2009. –2009. – С. 43.

7. Климова О. Г., Толочко. О. В., Орданьян С. С. Получение и изучение свойств композиционных материалов W-HfC // VIII Конференция молодых ученых и специалистов ЦНИИ КМ «Прометей»: тез. докл., Санкт-Петербург, 22-23 июня, 2009. –2009. – С. 32.

8. Климова О. Г., Толочко О. В., Орданьян С. С., Cheong D.-I., Kim Y. Технология получения, структура и механические свойства композиционных материалов W-HfC // Современные металлические материалы и технологии: тез. докл. Междунар. конф., Санкт-Петербург, 24-26 июня, 2009. –2009. – С.381.

9. Klimova O. G., Tolochko O. V., Ordanian S. S., Cheong D.-I., Kim Y. Activated Sintering Tungsten and W-HfC Composite // Information and Structure in the Nanoworld: conf. mater., Saint-Petersburg, Russia, 1-3 july, 2009. –2009. – P. 43.

10. Tolochko. O., Blinov N., Vasilyeva. E., Klimova O., Kim B.-K. Production and Application of Advanced W-based Nanopowders // 9th Conference on Solid State Chemistry: conf. mater., Prague, Czech Republic, sept. 10 – 15, 2010. –2010. – P. 58.

11. Klimova O. G., Vasilyeva E. S., Maksimov M. Yu., Larionova T. V., Nasibulin A. G. Synthesis and Characterization of Nanoscale Tungsten Carbide Powder // XIX-th International Baltic Conference Materials Engineering & Baltrib*2010: conf. mater., Riga, Latvia, oct. 28-29, 2010. – 2010. – P. 41.