

На правах рукописи

Евстратов Евгений Викторович

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
КОНСОЛИДАЦИИ НАНОПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА,
НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА

Специальность: 05.16.06
«Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 2010 г.

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Научный руководитель: член-корр. РАН, доктор технических наук,
профессор
Альмов Михаил Иванович

Официальные оппоненты: член-корр. РАН,
доктор физико-математических наук
Иванов Виктор Владимирович

доктор технических наук
Калита Василий Иванович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт машиноведения
им. А.А. Благонравова РАН

Защита диссертации состоится 30 июня 2010 г. в 14 часов на заседании дис-сертационного совета Д 002.060.02 при Учреждении Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, дом 49, ГСП-1.

Ваш отзыв на автореферат в 1 экз., заверенный печатью, просим высылать по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН

Автореферат разослан: « » 2010 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор



А.Е. Шелест

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Потребности создания материалов с заданными физико-химическими и механическими свойствами, обусловленные развитием современной техники, могут быть успешно решены методами порошковой металлургии. Среди множества современных материалов все большее внимание привлекают порошковые объекты, исходным сырьём для получения, которых являются металлические нанопорошки. По сравнению с традиционными металлургическими и машиностроительными технологиями (литье с последующей механической обработкой) порошковая металлургия обладает рядом преимуществ. Порошковые материалы обладают уникальными свойствами: высокая твердость, тугоплавкость, заданная пористость, высокие трибологические, электромагнитные и другие свойства.

В последние годы проведены значительные исследования порошковых наноматериалов, характеристики которых определяются как свойствами самих малых частиц, так и особенностями их взаимодействия. Разнообразие уникальных свойств нанопорошков и материалов на их основе обуславливает различные области их применения. В связи с этим разработка методов получения нанопорошков и материалов на их основе является актуальной задачей, имеющей не только научный, но и практический интерес.

Значительный интерес к наноматериалам обусловлен тем, что их конструкционные и функциональные свойства значительно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов. Наноматериалы получают, в основном, методами порошковой металлургии, кристаллизацией из аморфного состояния и интенсивной пластической деформацией. Особенности структуры наноматериалов (размер зерен, значительная доля границ раздела и их состояние, пористость и другие дефекты структуры) определяются методами их получения и оказывают существенное влияние на их свойства.

К настоящему времени для синтеза металлических, керамических, металлокерамических и других нанопорошков разработано несколько десятков методов. Для прессования нанопорошков при комнатной температуре в основном используют: одноосное статическое прессование, динамическое магнитно-импульсное прессование, всестороннее (изостатическое) прессование, ультразвуковое компактирование, интенсивная пластическая деформация, прокатка лент.

Актуальность работы подтверждается также тем, что она выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов”, Программы Отделения химии и наук о материалах РАН

“Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов”, грантов РФФИ № 05-03-33088, 06-03-08074 и научных тем ИМЕТ РАН.

Цель и задачи работы. Целью данной работы является разработка технологии консолидации нанопорошков вольфрама, никеля и железа методами прессования и спекания и исследование прочностных свойств полученных массивных материалов.

В соответствии с поставленной целью в работе были поставлены и решены следующие задачи:

— Развить технологию синтеза нанопорошков вольфрама, никеля и W – Ni – Fe – Co сплавов химико-металлургическим методом.

— Отработать режимы прессования и спекания полученных нанопорошков с максимальной плотностью при минимальном размере зерна.

— Отработать технологию получения длинномерных изделий из нанопорошков никеля и железа методом высокотемпературной газовой экструзии.

— Исследовать структуру, механические свойства и термическую стабильность полученных материалов.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту. Проведенные в данной работе теоретические и экспериментальные исследования позволили сформулировать положения, которые являются новыми и выносятся на защиту:

1. Впервые показано, что предварительная механическая активация вольфрамовой кислоты приводит к росту дисперсности восстановленного из нее вольфрамового нанопорошка, причем увеличение продолжительности помолта от 1 до 20 мин приводит к уменьшению среднего размера частиц вольфрамовых порошков в два раза (от 50 до 25 нм).

2. Впервые химико-металлургическим методом, заключающимся в водородном восстановлении специально приготовленного прекурсора на основе вольфрамовой кислоты и солей никеля, железа и кобальта, синтезированы нанопорошки сплава W – 10 масс.% (Ni – Fe – Co) с удельной поверхностью 1 м²/г, средним размером конгломератов 300 нм, состоящих из наночастиц размером ≤ 100 нм.

3. Установлено, что спекание нанопорошков сплава W – 10 масс.% (Ni – Fe – Co) происходит при температурах твердофазного спекания, которые на 40 – 50°С ниже, чем температуры жидкофазного спекания средне- и крупнозернистых промышленных порошков, используемых для получения тяжелых вольфрамовых сплавов.

4. Предложен способ получения длинномерных изделий из нанопорошков никеля и железа, включающий получение прессовки методом гидро-

статического прессования с относительной плотностью 60%, спекание её в восстановительной среде при температуре 400 – 500 °С и горячую экструзию инертной газовой средой (аргоном) давлением 400 МПа с местным нагревом очага деформации до температуры 700 – 900 °С.

Научная и практическая значимость. На основании выполненного комплекса теоретических и экспериментальных исследований развиты новые технологические процессы, обеспечивающие получение продукции в виде проволоки, прутков, прямоугольных параллелепипедов и дисков высокого качества.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на конференции молодых специалистов ИМЕТ РАН (Москва, 2005, 2006, 2007, 2008 и 2009 г.), международной конференции “Деформация и разрушение материалов” (Москва, 2006 и 2007 г.), Всероссийской научно-практической конференции МИФИ-2005, 2006 (Москва, 2005, 2006 гг.), VII Международной конференции “Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии” (Кисловодск-Ставрополь, 2008 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 научных работ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 140 наименований. Общий объём диссертации 134 страницы, в том числе 56 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность проблемы разработки новых технологий получения объёмных наноматериалов методами консолидации нанопорошков, сформулированы цели и задачи исследований.

В **первой главе** приведены общие сведения о методах получения и свойствах объёмных нанокристаллических материалов. Научный интерес к наноматериалам в дисперсном или компактном виде связан с ожиданием возможного влияния размера частиц порошка и зерен объемного материала или покрытия на их свойства и свойства материала в целом.

Для получения объёмных наноматериалов используют методы порошковой металлургии, которые широко применяются для получения нанопорошков и для получения объёмных наноматериалов.

Для прессования металлических нанопорошков используется холодное статическое прессование, изостатическое прессование, методы динамического прессования, ультразвуковое компактирование и прокатка лент. Также успешно

применяется метод интенсивного пластического деформирования – кручение под высоким давлением.

На уплотнение нанопорошков и получение бездефектных компактов оказывают влияние такие параметры, как средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц и способ прессования.

Спекание нанопорошков при сравнительно низких температурах не позволяет получить беспористый материал с малым размером зерна, а при высоких температурах плотность образцов возрастает, но увеличивается и размер зерна.

При спекании происходит диффузионный массоперенос между частицами к перешейку. При горячем прессовании к механизмам спекания добавляется пластическое деформирование частиц под действием внешнего давления. Это приводит к существенному повышению скорости уплотнения и достижению более высокой плотности материала, а следовательно — к улучшению свойств. При спекании и горячем прессовании, наряду с уплотнением, протекают процессы отпуска и рекристаллизации. Приложение давления при горячем прессовании позволяет снизить температуру процесса и тем самым замедлить процесс рекристаллизации, что способствует сохранению наноструктуры. Поэтому спекание под давлением компактов из нанопорошков позволяет не только повысить плотность компакта до практически беспористого состояния, но и сохранить наноструктуру материала.

Главными преимуществами метода горячего прессования являются возможность достижения высокой плотности материалов, значительное уменьшение продолжительности спекания и давления прессования.

На основании литературного обзора сформулированы задачи исследования.

Вторая глава содержит сведения о материалах, оборудовании и методах исследования, применявшихся в работе.

В данной работе в качестве исходного материала для получения вольфрамовых нанопорошков использовали вольфрамовую кислоту (H_2WO_4).

В основу способа синтеза никелевых нанопорошков был положен метод твердых солей никеля с раствором щелочи и получением маловодного гидроксида никеля, с его последующим восстановлением в среде водорода. В качестве исходной соли никеля использовали азотнокислый никель шестиводный $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, а в качестве щелочного реагента — NaOH.

Нанопорошки тяжелых вольфрамовых сплавов получали путем обработки твердой вольфрамовой кислоты водными растворами солей Ni, Fe и Co различной концентрации и последующим восстановлением сухого осадка водородом и пассивацией инертным газом.

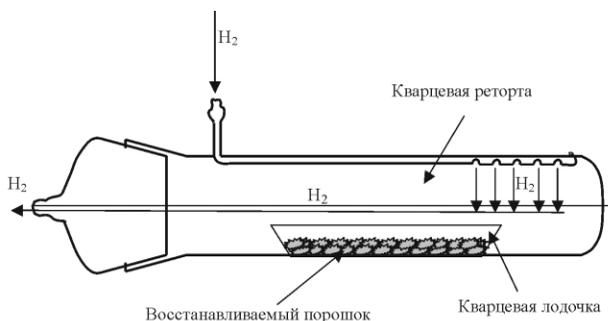


Рис. 1. Схема реторты для восстановления порошков.

Механическую активацию прекурсоров проводили в планетарном активаторе АГО-2С и в планетарной мельнице РМ 400.

Восстанавливаемый порошок засыпали тонким слоем высотой около 1 см в кварцевую лодочку длиной около 10 см и шириной 4 см, которую помещали в вакуумно-плотную реторту диаметром 6 см и длиной 80 см. Схема реторты, которую помещали в печь, представлена на рис. 1.

Из нанопорошков изготавливали образцы в виде дисков диаметром 15 – 50 мм и высотой 3 – 5 мм, а также в виде прямоугольных параллелепипедов размером 16 мм × 82 мм и высотой 5 мм холодным прессованием на гидравлическом прессе П-250 с давлением прессования 220 – 400 МПа.

Спекание образцов проводили в потоке водорода, аргона и в вакуумированных ампулах в печах ИМЕТРОН и Nabertherm.

Для получения длинномерных компактов из нанопорошка никеля и железа применяли метод высокотемпературной газовой экструзии.

Образцы для определения механических свойств при сжатии размером $3 \times 3 \times 6 \text{ мм}^3$ вырезали электроэрозионной резкой. Испытание на сжатие при комнатной температуре проводили на испытательной машине Instron 3382. Твердость по Виккерсу определяли при нагрузке 98 Н.

Также из спеченных заготовок изготавливали стандартные образцы для испытания на ударную вязкость с размерами 5 мм × 10 мм × 55 мм с надрезом типа U, имеющим радиус закругления 1 мм.

Плотность, полученных образцов определяли двумя способами: гидростатическим способом и делением массы на объём.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), дифракции обратно отраженных электронов (ДОЭ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследована зеренная структура компактов. ПЭМ-исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM 30.

В работе использовались следующие методы получения и определения физико-механических характеристик наноматериалов: метод измерения удельной поверхности и пористости, рентгенографический фазовый анализ (РФА), оптический эмиссионный спектральный анализ, атомная абсорбционная спектроскопия (ААС), методы термического анализа, методы исследования прочностных характеристик компактов.

В **третьей главе** приведены результаты исследований процессов синтеза и консолидации нанопорошков вольфрама и вольфрамовых сплавов W – Ni – Fe – Co.

В качестве исходного материала для получения вольфрамовых нанопорошков использовали вольфрамовую кислоту, механическую активацию которой проводили в планетарном активаторе в течение 1, 10 и 20 мин. Прекурсоры восстанавливали по следующему режиму: нагрев до температуры 750 °С за 1 ч в потоке водорода 55 л/ч; выдержка при данной температуре 750 °С в течение 2 ч в потоке водорода 55 л/ч; охлаждение с печью в потоке аргона 1 л/мин (за 1 ч до 500 °С); охлаждение с печью в среде аргона до комнатной температуры.

После восстановления получали вольфрамовые порошки с удельной поверхностью от 3,6 до 12,6 м²/г, что соответствует среднему расчетному размеру частиц от 86 до 25 нм. Расчет среднего размера частиц порошка d проводили по формуле $d = (6/DS)$, где D — плотность вольфрама 19,3 г/см³, S — удельная поверхность порошка.

На рис. 2 представлен график зависимости среднего размера частиц вольфрамового порошка от продолжительности помола. Увеличение

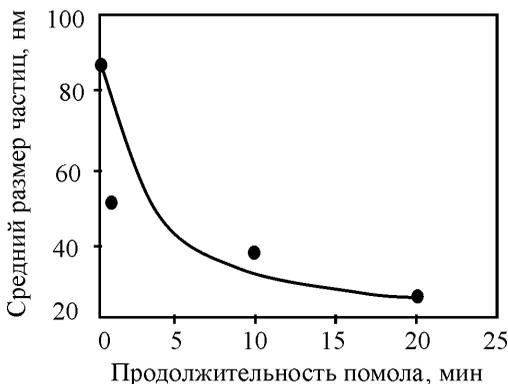


Рис.2. График зависимости среднего размера частиц вольфрамового порошка от продолжительности помола прекурсора.

продолжительности помола вольфрамовой кислоты от 1 до 20 мин (вследствие повышения активности) приводит к уменьшению среднего размера частиц вольфрамовых порошков от 52 до 25 нм, то есть почти в два раза. При этом, средний размер частиц вольфрамового порошка, полученного восстановлением вольфрамовой кислоты не подвергнутой механическому помолу составляет 86 нм.

Проводили исследование влияния режимов спекания нанопорошков тяжелых сплавов системы W – Ni – Fe – Co на структуру и плотность компактных образцов.

Для синтеза нанопорошков сплава W – 10 масс.% (Ni – Fe – Co) вольфрамую кислоту заливали водными растворами хлорида железа шестиводного, никеля двуххлористого шестиводного и хлористого кобальта шестиводного в пропорциях, соответствующих заданному составу. Полученную смесь выпаривали при постоянном перемешивании до сухого остатка и восстанавливали в среде водорода.

Опробовали несколько режимов восстановления для синтеза нанопорошков расчетного состава W – 7,2% Ni – 1,8% Fe – 1%Co. Было установлено, что восстановление смесей в потоке водорода при 800°C обеспечивает минимальное содержание побочных примесных фаз в восстановленном продукте, в связи с чем был выбран порошок, восстановленный именно при этой температуре. Удельная поверхность нанопорошков из смеси оксидов вольфрама, железа, никеля и кобальта, определенная методом БЭТ, составила 4 м²/г. Удельная поверхность восстановленных металлических нанопорошков — 0,9 м²/г, что для ТВС соответствует среднему размеру частиц около 300 нм. Частицы представляют собой конгломераты наночастиц размером менее 100 нм. Характерный вид порошков приведен на рис. 3.

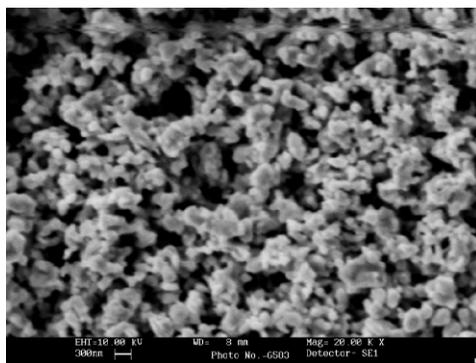


Рис. 3. Характерный вид порошков системы W – Ni – Fe – Co.

Из нанопорошков изготавливали образцы диаметром 15,2 мм, высотой 3,65 мм холодным прессованием на гидравлическом прессе при давлении прессования 400 МПа. Плотность прессовок составляла 10,0-10,4 г/см³.

Спекание проводили по ступенчатому режиму (табл. 1): твердофазное спекание (ТФС) при 1100°С и жидкофазное (ЖФС) при 1510°С. Для предотвращения водородного охрупчивания после ЖФС в водороде проводили отжиг полученных сплавов при 800-850°С в вакууме до 13,3 МПа при различных выдержках.

Таблица 1

Режимы спекания нанопорошков		
№№ образца	ТФС в водороде	ТФС/ЖФС в вакууме 10 ⁻² мм рт. ст.
1-0	800°С, 30 мин + 1000°С, 30 мин +	—
1-1	+ 1300°С, 30мин	1450°С, 1ч
1-2		1480°С, 1ч
1-3		1510°С, 1ч
2-0	800°С, 30 мин + 1000°С, 30 мин +	—
2-1	+ 1350°С, 30мин	1450°С, 1ч
2-2		1480°С, 1ч
2-3		1510°С, 1ч
3-0	800°С, 30 мин + 1000°С, 30 мин +	—
3-1	+ 1350°С, 2 ч	1450°С, 30 мин
3-2		1480°С, 30 мин
3-3		1510°С, 30 мин

Микроструктура и поверхность разрушения стандартного сплава, спеченного по заводской технологии, полностью соответствуют принятым стандартам: округлые зерна W, окруженные Ni – Fe – Co-связкой. Размер зерна составляет 29 – 34 мкм, отдельные зерна достигают 50 мкм.

Средний размер зерна вольфрама в образце № 1-0 после ТФС в водороде составлял 2,3 мкм, а его плотность равнялась 16,7 г/см³. Повышение температуры и времени последней ступени ТФС в водороде от 1300°С 0,5 ч до 1350°С 0,5 – 2 ч приводит к увеличению среднего размера зерна вольфрама до 2,4 и 2,9 мкм соответственно. При этом происходит повышение плотности до 17,1 и 17,2 г/см³ соответственно. Это соответствует теоретической плотности образцов с 90 % W. В образцах после ТФС при 1350°С практически отсутствует пористость, размер редких пор не превышает 50 нм. Образцы имеют структуру, подобную той, которая образуется после ЖФС в стандартных образцах, произведенных по стандартной технологии: скругленные зерна W (но не такие крупные и округлые, как после ЖФС стандартных сплавов,

спеченных по стандартной технологии), окруженные прослойками Ni – Fe – Co связки. Однако эта структура не вполне совершенна: выделения (Ni – Fe – Co)-связки расположены равномерно по сечению образца, но образуют либо “островки”, соизмеримые по размерам с мелкими зёрнами вольфрама, либо очень тонкие прерывистые прослойки между зёрнами (или даже цепочки ультрадисперсных включений) размером менее 50 нм. Объёмная доля W зёрен в спечённом ТВС составляет по данным микроструктурного анализа 89 – 90 об. %, что соответствует 91 – 92 масс. % W. Исходя из этих данных плотность ТВС из нанопорошков после ТФС при 1350°C не превышает 0,99 теоретической плотности.

Второе ТФС образцов из нанопорошков проводили в вакууме 10^{-2} мм рт. ст. После ТФС при 1450°C в течение 1 ч плотность образцов, спечённых в водороде при 1300°C 0,5 ч и при 1350°C в течение 0,5 и 2 ч повысилась до 17,26, 17,3 и 17,4 г/см³, соответственно, то есть достигается теоретическая плотность. Средний размер зёрна при этом увеличивается до 3,6, 4,0 и 4,6 мкм, соответственно.

Второе спекание образцов из нанопорошков в вакууме при 1480°C в течение 0,5 – 1 ч приводит к повышению плотности до 17,6, 17,9 и 17,9 г/см³, соответственно, и изменению структуры образцов. Происходит рост зёрен вольфрама до ~26 мкм и увеличение их объёмной доли. При отжиге 1510°C в течение 0,5 – 1 ч средний размер зёрна вольфрама возрастает до 30 – 32 мкм. Микроструктура образцов из нанопорошков после спекания уже при 1480°C становится такой же, как стандартного заводского сплава из средnezернистого порошка после ЖФС при 1530°C.

Сравнение структур образцов из стандартных средnezернистых порошков и из нано порошков после ЖФС показало, что, по-видимому, $T_{пл}$ связки нанопорошков ниже температуры $T_{пл}$ связки из стандартных порошков и находится в интервале температур 1450 и 1480°C. Известно, что при нагреве нанопорошков наблюдается быстрый рост зёрна в очень узком интервале температур. Это связано со значительно большей поверхностной энергией и, следовательно, активностью нанопорошков по сравнению с микронными, которые имеют размер примерно на 1 – 2 порядка больше.

В главе 4 приведены результаты исследований спекания без давления объёмных прессовок из металлических нанопорошков. Для диффузионных механизмов роста перешейка при спекании сферических частиц получены уравнения спекания и аналитические выражения для показателя степени n в законе $x \sim t^n$, где x — радиус перешейка, t — время спекания. Показано, что n не константа, а зависит от степени спекания, исходной плотности компакта

и исходного размера перешейка, но не зависит от размера частиц. Построены расчетные зависимости показателя степени n от размера перешейка между частицами.

Показано, что показатель степени n зависит от исходного и текущего размера перешейка, а также от размера частиц. Предложена методика расчета вкладов механизмов спекания в рост перешейка. Показано, что с уменьшением размера частиц вклад механизма поверхностной диффузии возрастает.

В главе 5 приведены результаты исследований спекания под давлением длинномерных заготовок из нанопорошков никеля и железа и их свойств. В качестве исходного сырья использовали никелевый порошок, содержит не менее 98 масс.% металлического никеля. Форма отдельных частиц сферическая. Средний размер частиц, измеренный методом просвечивающей электронной микроскопии, равен 72 нм.

Образцы прессовали на гидравлическом прессе П-250 в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 71 мм методом одностороннего прессования при давлении 75 МПа. Получили прессовку диаметром 71 мм и высотой 7,95 мм, плотностью 4,91 г/см³ или 55% от теоретической плотности никеля.

Для придания некоторой прочности прессовки подвергали предварительному спеканию без давления при 480 °С в течении 1 часа в потоке водорода 1 л/мин. После спекания плотность образца увеличилась до 6,72 г/см³ или 75% (рис. 4). Далее полученную заготовку разрезали на полосы размером 10 × 50 мм для дальнейшего спекания под давлением в потоке водорода 1 л/мин. Заготовки спекали при температуре 500°С в течении 1 часа, а затем прикладывали давление 550 МПа в течении 25 минут.

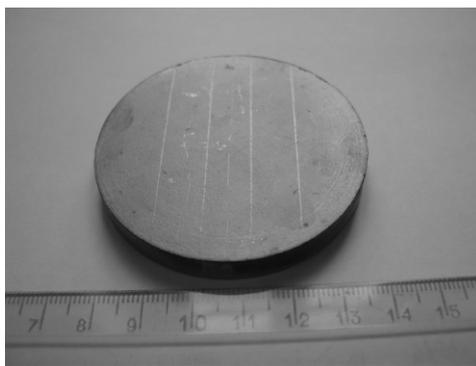


Рис. 4. Никелевая прессовка после спекания.

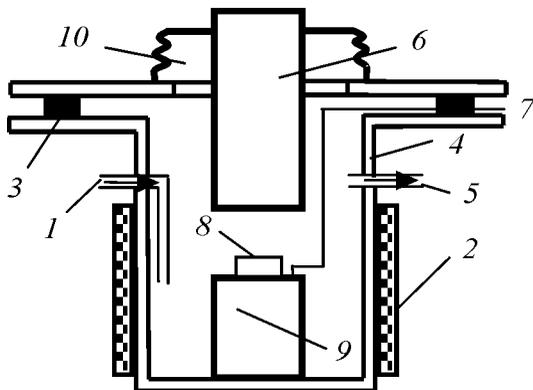


Рис. 5. Схема установки для спекания под давлением: 1 и 5 — вход и выход газа, 2 — нагревательный элемент, 3 — прокладка, 4 — сосуд, 6 — пуансон, 7 — термопара, 8 — образец, 9 — наковальня, 10 — сиффон.

С целью обеспечения свободного поступления водорода к образцу, нагрев и последующее прессование осуществляли в специальной камере, схема которой представлена на рис. 5, без использования пресс-формы между двумя пластинами, изготовленными из жаропрочного вольфрамового сплава. Прессование образца (8) осуществляется без применения пресс-формы между наковальней (9) и пуансоном (6). Герметичность сосуда осуществляется за счёт использования уплотнения (3) и сиффона (10), приваренного к крышке сосуда (4). Подачу газа (водорода или аргона) осуществляли по трубке (1), а выход газа — по трубке (5). Нагрев образца проводили с помощью печи (2). Температуру образца измеряли термопарой (7), которую крепили непосредственно к жаропрочной пластине. Образцы имеют плотность $8,82 \text{ г/см}^3$ (99,0%).

Методом рентгеноструктурного анализа получено распределение кристаллитов по размерам (рис. 6). Средний размер кристаллитов $68 \pm 10 \text{ нм}$. Основная масса кристаллитов имеет размеры $50 - 80 \text{ нм}$.

Затем из полученных нанокристаллических заготовок изготавливали плоские образцы размером $58 \times 18 \times 3 \text{ мм}$ для испытания на растяжение со скоростью движения захватов $0,5 \text{ мм/мин}$. Для нанокристаллического никеля получены следующие механические свойства: предел текучести 530 МПа , предел прочности 620 МПа , относительное удлинение до разрушения 22% , относительное сужение $19,5\%$. Значения предела текучести, предела прочности и относительного удлинения до разрушения для крупнокристаллического никеля составляют, соответственно, 80 МПа , 400 МПа и 40% .

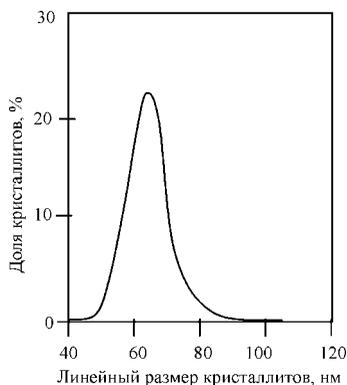


Рис. 6. Распределение по размерам кристаллитов никеля.

Метод горячей газовой экструзии отличается от других методов обработки металлов давлением тем, что обрабатываемый материал подвергается интенсивной пластической деформации выдавливанием (экструзии) в условиях высокого гидростатического давления инертного газа при высокой температуре. В этом методе применяется локальный нагрев обрабатываемой заготовки в зоне очага деформации. Благодаря этому была решена задача скоростной устойчивости процесса экструзии. Процесс позволяет регулировать скорость и температуру деформации. При локальном нагреве обрабатываемый материал находится в зоне нагрева минимально необходимое время, что может иметь важное значение при консолидации нанопорошков, поскольку необходимо затормозить рост зёрен во время нагрева и деформации. В результате обработки методом горячей газовой экструзии материал приобретает форму тонкого стержня или проволоки круглого или профильного сечения с точными размерами и гладкой поверхностью.

Нанопорошки предварительно прессовали и спекали, а затем подвергали экструзии. В качестве исходных материалов были выбраны нанопорошки никеля и железа со средним размером частиц соответственно 72 и 60 нм. Из нанопорошков методом гидростатического прессования в эластичных оболочках изготавливали прессовки с плотностью около 60%, которые затем обрабатывали по режиму: нагрев до 500°C за 4 ч, выдержка в течение 2 ч при 500°C, нагрев до 7000°C за 2 ч и охлаждение с печью. Процесс термической обработки проводили в потоке водорода 90 л/ч, охлаждение — в потоке аргона 60 л/ч. Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания и делением массы на объем образца. После спекания плотность никелевых прессовок составляла 93,5%, а железных 86,0%.

Полученные в результате гидростатического прессования и последующего спекания образцы подготавливали к экструзии механической обработкой, т.е. протачивали на цилиндрические прутки необходимого диаметра, затачивали заходные концы для уплотнения в матрице. Подготовленные образцы подвергали экструзии через матрицу с выходным отверстием 2 мм. Никелевые образцы имели исходный диаметр 7,5 мм и деформировались со степенью деформации 92,5%, железные образцы имели исходный диаметр 10,5 мм и деформировались со степенью деформации 96,0 %.

Давление газа при экструзии наноматериалов держали в пределах 220–420 МПа, мощность нагрева в пределах 1,5–2,0 кВт. Никелевые образцы при этом деформировались при температурах 900–1000 °С, а железные образцы деформировались при температурах 700–800 °С.

В результате обработки экструзией никелевых и железных порошковых заготовок получены стержни диаметром 2 мм с постоянным по длине диаметром, гладкой поверхностью и имеющие переменную по длине температуру деформации.

Относительная плотность никелевых образцов в результате обработки газовой экструзией в интервале температур 800–900 °С повысилась с 93,5 до 98,5%, а плотность образцов из нанопорошков железа деформированных при температурах 700–800 °С, увеличилась с 86 до 87%, то есть только на 1 %. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры никелевого образца показали достаточно однородную структуру, малый размер зерна и отсутствие пор.

На рис. 7 показан общий вид излома никелевого образца. Макроскопически излом имеет косую пирамидальную форму с очагом разрушения в вершине призмы, расположенной на поверхности образца. Тонкая структура излома

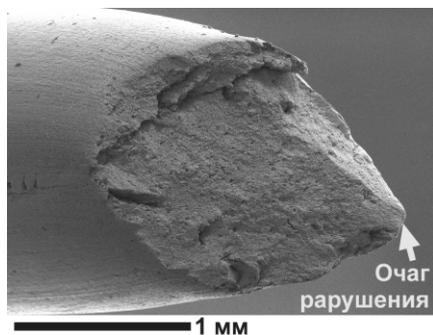


Рис. 7. Общий вид излома никелевого образца.

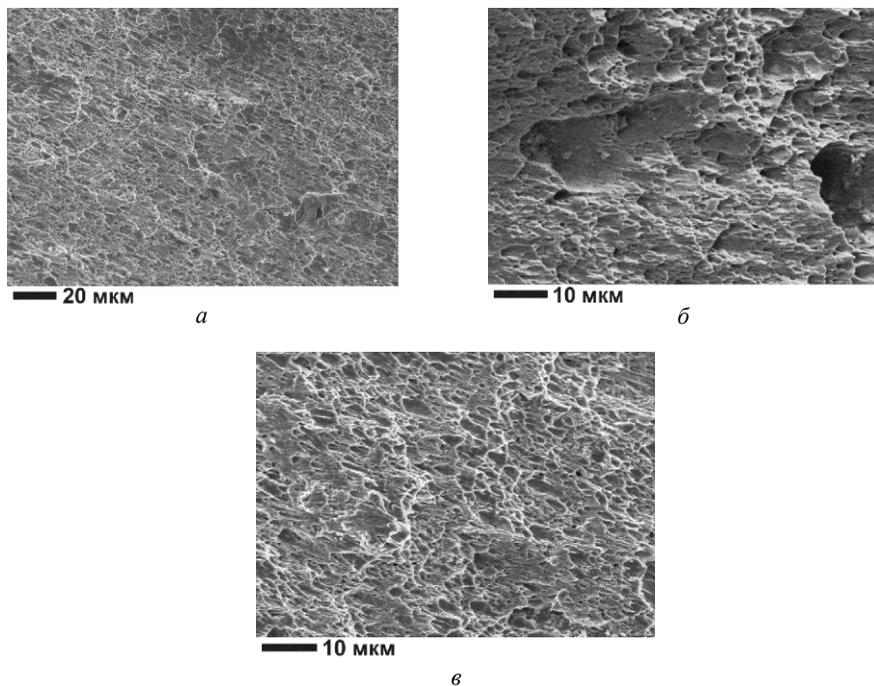


Рис. 8. Тонкая структура излома при разных увеличениях (*a – в*).

(рис. 8) имеет мелкодисперсный ямочный характер, свидетельствующий о вязком характере разрушения. Типичный размер ямок составляет порядка несколько микрон, но попадаются и более крупные ямки, размером около 10 мкм и более (рис. 8б), очевидно, вследствие неоднородности зеренной структуры образца.

На рис.9 представлены результаты исследования зеренной структуры образца. Видно, что образец имеет мелкозернистую структуру с типичным размером зерна в несколько микрон. Однако попадаются и более крупные зерна, размером более 10 мкм. Зерна имеют анизотропную форму, вытянутую вдоль оси.

Представлены результаты экспериментальных исследований термической стабильности структуры и свойств компактов из нанопорошка железа. В качестве исходного материала использовали нанопорошок железа, полученный химико-металлургическим методом, со средним размером частиц 40 нм, содержащий кислород в количестве 5 вес.%. Образцы диаметром 10–15 мм и высотой 1–2 мм получали методом спекания под давлением при температуре

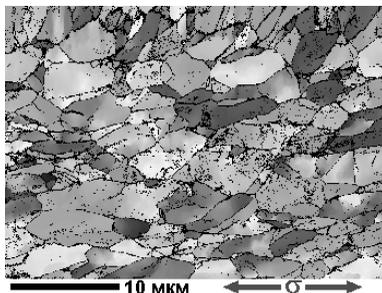


Рис. 9. Зеренная структура образца в продольном сечении.

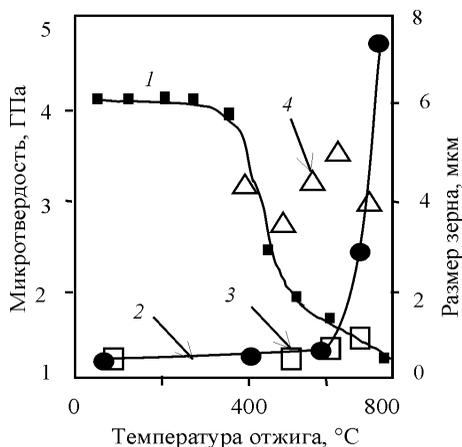


Рис.10. Зависимость микротвердости (кривые 1 и 4) и размера зерна (кривые 2 и 3) от температуры отжига для железа, полученного методом компактирования порошков (кривые 3 и 4) и методом интенсивных пластических деформаций (кривые 1 и 2).

400 – 700 °C при давлении 400 МПа в течение 0,5 ч. Отжиг образцов проводили при температурах 500 – 700 °C в течение 1 часа в аргоне.

На рис.10 представлены зависимости микротвердости и размера зерна нанокристаллического железа полученного компактированием нанопорошка и методом интенсивных пластических деформаций от температуры отжига. Из рисунка видно, что после отжига при температурах 500 – 700 °C в течение 1 часа микротвердость компактов из нанопорошка железа сохраняется на уровне 3 ГПа. Для сравнения на рисунке приведена зависимость микротвердости и размера зерна железа, полученного методом интенсивных

пластических деформаций. Из рис. 10 видно, что микротвердость такого железа падает в 2 раза после отжига при 400°C.

Основные выводы

1. Впервые показано, что предварительная механическая активация вольфрамовой кислоты приводит к росту дисперсности восстановленного из нее вольфрамового нанопорошка, причем увеличение продолжительности помолы от 1 до 20 мин приводит к уменьшению среднего размера частиц вольфрамовых порошков в два раза (от 50 до 25 нм).

2. Впервые химико-металлургическим методом, заключающимся в водородном восстановлении специально приготовленного прекурсора на основе вольфрамовой кислоты и солей никеля, железа и кобальта, синтезированы нанопорошки сплава W-10 мас.% (Ni-Fe-Co) с удельной поверхностью 1 м²/г, средним размером конгломератов 300 нм, состоящих из наночастиц размером ≤ 100 нм.

3. Исследовано влияние режимов спекания в водороде и вакууме на размер зерна вольфрама и плотность спеченных образцов и установлены характерные особенности формирования структуры при твердо- и жидкофазном спекании в интервале температур 1300 – 1510°C. Установлено, что спекание нанопорошков сплава W – 10 масс.% (Ni – Fe – Co) происходит при температурах твердофазного спекания, которые на 40 – 50 °C ниже, чем температуры жидкофазного спекания средне- и крупнозернистых промышленных порошков, используемых для получения тяжелых вольфрамовых сплавов. Получен компактный беспористый материал из нанопорошков W – Ni – Fe – Co с плотностью 17,4 г/см³ и размером зерна вольфрама 2,4 – 4,6 мкм, что на порядок меньше, чем у стандартных сплавов.

4. Предложен способ получения длинномерных изделий из нанопорошков никеля и железа, включающий получение прессовки методом гидростатического прессования с относительной плотностью 60%, спекание её в восстановительной среде при температуре 400 – 500 °C и горячую экструзию инертной газовой средой (аргоном) давлением 400 МПа с местным нагревом очага деформации до температуры 700 – 900 °C.

5. Методом растровой электронной микроскопии, дифракции обратно отраженных электронов и просвечивающей электронной микроскопии исследована зеренная структура компактов, полученных консолидацией нанопорошка никеля методом газовой экструзии. Обнаружено, что образец имеет текстурированную мелкозернистую структуру, а внутри зерен имеются двойники. При испытании на растяжение такой экструдированный материал

показывает вязкое разрушение с мелкодисперсным ямочным характером поверхности излома.

6. Отработаны параметры технологии получения компактов из нанопорошков железа, а именно, температура и длительность спекания, промежуточные выдержки при температуре, а также среда спекания (вакуум, аргон и водород) для достижения наилучших механических свойств.

7. Показано, что термическая стабильность нанокристаллического железа, полученного компактированием нанопорошков выше, чем для железа, полученного методом интенсивной пластической деформации.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Евстратов Е.В. Термическая стабильность нанокристаллического железа [Текст] / Е.В. Евстратов, М.И. Алымов, С.И. Аверин // ФХОМ. 2004. № 4. С. 90 – 91.
2. Evstratov E.V. Influence of temperature upon shrinkage rate compact from nanoparticles [Text] / E.V. Evstratov, Y.N. Stepanov and M.I. Alymov // Book of Abstracts «Nanoparticles, nanostructures and nanocomposites». Topical meeting of the European ceramic society, 5 – 7 July, 2004. Saint-Petersburg, Russia. P. 109 – 110.
3. Евстратов Е.В. Упругие модули нанокристаллических материалов [Текст] / Е.В.Евстратов, Ю.Н.Степанов, М.И. Алымов // Новые перспективные материалы и технологии их получения. – 2004. Сб. науч. тр. международной конференции в 2-х т. Том 1 // Волгоград. гос. техн. ун-т. - Волгоград. - 2004. С. 142 – 143.
4. Евстратов Е.В. Влияние температуры на скорость усадки компактов из наночастиц [Текст] / Е.В.Евстратов, Ю.Н. Степанов, М.И. Алымов // Физика и химия стекла. 2005, Т. 31, № 3, С. 452 – 455.
5. Евстратов Е.В. Влияние температуры синтеза на минимальный размер наночастиц [Текст] / Е.В. Евстратов, М.И. Алымов, С.И. Аверин // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Материалы VII Всероссийской конференции. М.: МИФИ. 2005. С.44.
6. Евстратов Е.В. Механизм формирования структуры при спекании нанопорошков вольфрама [Текст] / Е.В. Евстратов, Ю.Н. Степанов, М.И. Алымов // ФХОМ. 2005. № 6. С. 79 – 80.

7. Евстратов Е.В. Механические свойства компактов на основе железных порошков полученных методом прессования и спекания [Текст] / Е.В. Евстратов // Сб. трудов ежегодной конференции молодых специалистов: М. ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. 2005. С. 104 – 107.
8. Евстратов Е.В. Влияние режимов спекания на механические свойства компактов из железных порошков различной дисперсности [Текст] / Е.В. Евстратов, М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов, С.А. Тихомиров, А.М. Арсенкин // Перспективные материалы. 2006. № 2. С. 87 – 92.
9. Евстратов Е.В. Разработка физико-химических основ синтеза нанопорошков на основе вольфрама с регулируемыми свойствами [Текст] / Е.В. Евстратов, М.И. Алымов, И.В. Трегубова, К.Б. Поварова, А.Б. Анкудинов // Металлы. 2006. № 3. С. 37 – 40.
10. Евстратов Е.В. Механические свойства компактов на основе железных порошков [Текст] / Е.В. Евстратов, С.С. Бедов. // Сб. материалов научно-практической конференции материаловедческих обществ России. М.: МИФИ. 2006. С. 77 – 78.
11. Евстратов Е.В. Влияние механической активации прекурсоров на свойства вольфрамовых нанопорошков [Текст] / Е.В. Евстратов, М.И. Алымов, С.А. Тихомиров, В.А. Зеленский // Российские нанотехнологии. 2007. № 9 – 10. С. 118 – 120.
12. Евстратов Е.В. Исследование влияния режимов спекания нанопорошков тяжелых сплавов системы W – Ni – Fe – Co на структуру и плотность компактных образцов [Текст] / Е.В. Евстратов, К.Б. Поварова, М.И. Алымов, О.С. Гаврилин, А.А. Дроздов, А.И. Качнов, А.Е. Салько // Металлы. 2007. № 6. С. 65 – 72.
13. Евстратов Е.В. Влияние механической активации прекурсоров на свойства вольфрамовых нанопорошков [Текст] / Е.В. Евстратов // Сб. статей по материалам IV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. М. ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. 2007. С. 104 – 109.
14. Евстратов Е.В. Влияние механической активации оксида никеля на свойства никелевых нанопорошков [Текст] / Е.В. Евстратов, С.А. Тихомиров, В.А. Зеленский, М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов // ФХОМ. 2008. № 6. С. 84 – 85.
15. Евстратов Е.В. Влияние механической активации на свойства вольфрамовых и никелевых нанопорошков [Текст] / Е.В. Евстратов // Сб. статей по материалам V Российской ежегодной конференции молодых научных

сотрудников и аспирантов. М. ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. 2008. С. 104 – 109.

16. Евстратов Е.В. Зависимость размера получаемых металлических нанопорошков от режимов механической активации [Текст] / Е.В. Евстратов, С.А. Тихомиров, М.И. Алымов // Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. VII Международная конференция. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ. 2008. С. 85 – 87.
17. Евстратов Е.В. Прессование и спекание металлических нанопорошков [Текст] / Е.В. Евстратов // VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. ИМЕТ РАН. 2009. С. 287 – 289.

Подписано к печати 12.05.2010 г. Формат бумаги А5.Заказ №12-2010. Тираж 100 экз.
Объем. 1 п.л.Отпечатано ООО «Интерконтакт Наука»: 119991 Москва, Ленинский пр.49,
тел./факс: (499)135-45-40. E-mail:pm@imet.ac.ru