

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.275

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ПЛОТНОСТЬ
МЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА 90W–7Ni–3Fe, ПОЛУЧЕННОГО
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО СПЕКАНИЯ

© 2023 г. В. Н. Чувильдеев^а, А. В. Нохрин^а *, М. С. Болдин^а, Е. А. Ланцев^а, Н. В. Сахаров^а

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 03.02.2023 г.

После доработки 27.05.2023 г.

Принята к публикации 09.08.2023 г.

Исследовано влияние времени высокоэнергетической механоактивации (ВМА) на кинетику твердофазного спекания и микроструктуру тяжелого вольфрамового сплава 90% W–7% Ni–3% Fe (ВНЖ-90). Образцы сплава изготовлены методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) в вакууме. Показано, что плотность сплава ВНЖ-90 немонотонно, с минимумом, зависит от времени ВМА. Показано, что кинетика ЭИПС механоактивированных нанопорошков имеет двухстадийный характер; интенсивность спекания зависит от скорости ползучести по Коблу и интенсивности диффузии атомов W в кристаллической решетке γ -фазы на основе никеля.

Ключевые слова: вольфрамовый сплав, механоактивация, спекание, диффузия, плотность

DOI: 10.31857/S0015323023600156, EDN: UURYWF

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые вольфрамовые сплавы (ТВС) системы W–Ni–Fe (промышленное обозначение ВНЖ) обладают высокой плотностью, прочностью и пластичностью, а также высокой радиационной стойкостью. ТВС системы W–Ni–Fe представляют собой композиционный материал, в котором прочные частицы α -W окружены пластичной легкоплавкой γ -фазой, представляющей собой твердый раствор железа и вольфрама в никеле. Крупнозернистые промышленные ТВС с 90–95% W, полученные методом жидкофазного спекания, имеют плотность 17–19 г/см³, предел прочности (σ_b) до 1000 МПа и относительное удлинение 25–30% [1, 2]. Дополнительное деформационное упрочнение позволяет повысить σ_b до 1400–1600 МПа при сохранении удовлетворительной пластичности [3, 4]. ТВС широко применяются в машиностроении, и к ним предъявляются все более высокие требования по прочности.

Стандартные технологии деформационного упрочнения (ротационная ковка, гидроэкструзия и др.) подошли к пределу своих возможностей для повышения механических свойств ТВС. Для решения этой задачи исследователи используют методы 3D-печати [5], микроволнового спекания

[6], разрабатывают современные методы синтеза нанопорошков W–Ni–Fe [7].

Одним из перспективных методов повышения механических свойств ТВС является совместное применение технологии высокоэнергетической механоактивации (ВМА) и электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Технология ЭИПС представляет собой способ высокоскоростного горячего прессования, который обеспечивает снижение скорости роста зерен и получение высокоплотной мелкозернистой структуры [8]. Сочетание ВМА и ЭИПС позволяет обеспечить рекордное повышение прочности и твердости ТВС [9]. Интересно отметить, что при спекании механоактивированных нанопорошков ТВС наблюдается ряд неожиданных эффектов. Особого внимания заслуживает немонотонный характер зависимости плотности от температуры спекания [9], а также эффект снижения энергии активации спекания нанопорошков [10]. При этом природа этих эффектов и механизмы ЭИПС механоактивированных нанопорошков W–Ni–Fe остаются практически неисследованными.

Целью работы является исследование влияния времени ВМА на плотность и параметры структуры сплава W–7% Ni–3% Fe (ВНЖ-90), полученного методом ЭИПС.

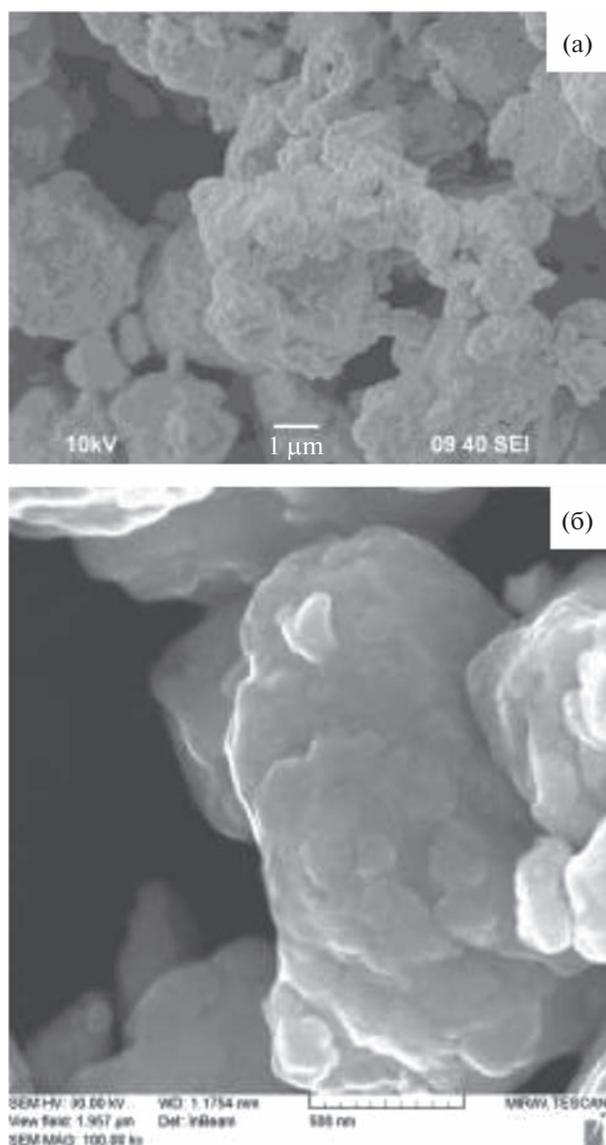


Рис. 1. Изображение порошков W–Ni–Fe после ВМА ($t_{\text{ВМА}} = 40$ мин). РЭМ. а – общий вид, б – вид агломератов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Объектом исследования являлся сплав ВНЖ-90. Средний размер частиц по Фишеру исходных порошков α -W, α -Ni, α -Fe составлял 0,8, 20 и 11 мкм соответственно. Порошки подвергали ВМА в планетарной мельнице АПФ-3. Ускорение мелющих шаров $\varnothing 6$ –10 мм составляло 60g, скорость перемешивания – 1450 об/мин. Контейнеры и мелющие шары изготовлены из сплава ВНЖ-90. Соотношение массы шаров и порошков составляло 10 : 1. ВМА длительностью $t_{\text{ВМА}} = 5, 10, 20, 40$ мин осуществляли в среде аргона с добавлением этилового спирта. Время ВМА выбирали экспериментально, на основании анализа ранее проведенных исследований [9, 10].

ЭИПС образцов $\varnothing 30$ мм и высотой 4,5 мм осуществляли в вакууме (6 Па), на установке Dr. Sinter SPS-625. Нагрев со скоростью $V_h = 100^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $T_s = 1200^\circ\text{C}$ осуществляли за счет пропускания миллисекундных импульсов тока через графитовую пресс-форму, в которую был помещен порошок. Одноосное напряжение (70 МПа) прикладывали одновременно с началом нагрева. Выдержка при температуре T_s отсутствовала. Температуру измеряли пирометром Chino IR-АН, сфокусированным на поверхности пресс-формы. В качестве образцов сравнения выступали ВМА нанопорошки, предварительно (перед ЭИПС) подвергнутые отжигу в водороде при температуре 900°C , 1 ч. Остатки графита с поверхности спеченных образцов удаляли с помощью гидроабразивной чистки. На финальной стадии осуществляли механическую полировку образцов для устранения науглероженного слоя толщиной ~ 300 –350 мкм, который образуется из-за взаимодействия графитовой пресс-формы с образцом [8].

С помощью дилатометра Futaba Pulscale SMM151A, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625, измеряли зависимость эффективной усадки порошка от температуры нагрева $L_{\text{эф}}(T)$. Вклад теплового расширения оснатки $L_0(T)$ определяли путем нагрева пустой пресс-формы в аналогичном режиме. Температурную зависимость истинной усадки порошка определяли по формуле $L(T) = L_{\text{эф}}(T) - L_0(T)$. Температурную зависимость скорости усадки порошка $S(T)$ рассчитывали в линейном приближении по формуле $S(T) = \Delta L(T)/\Delta t$, где ΔL – изменение усадки порошка за момент времени Δt .

Исследования структуры проводили на растовых электронных микроскопах (РЭМ) Jeol JSM-6490 и TESCAN Vega 2. Плотность образцов (ρ) измеряли методом Архимеда при помощи весов Sartorius CPA. Величина теоретической плотности принята равной $\rho_{\text{th}} = 17,245$ г/см³. Анализ химического состава выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре Ultima 2 ICP и на анализаторе Leco RHEN-602. Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-700. Фазовый анализ образцов определяли методом Ритвельда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Аттестация порошков. На рис. 1а представлены изображения порошков W–7% Ni–3% Fe после 40 мин ВМА. В процессе ВМА происходит образование микронных агломератов, состоящих из нескольких десятков наночастиц (рис. 1б). После 40 мин ВМА агломераты состоят из наночастиц, прочно соединенных друг с другом (рис. 1б).

После ВМА происходит снижение интенсивности и уширение рентгеновских пиков α -W, а так-

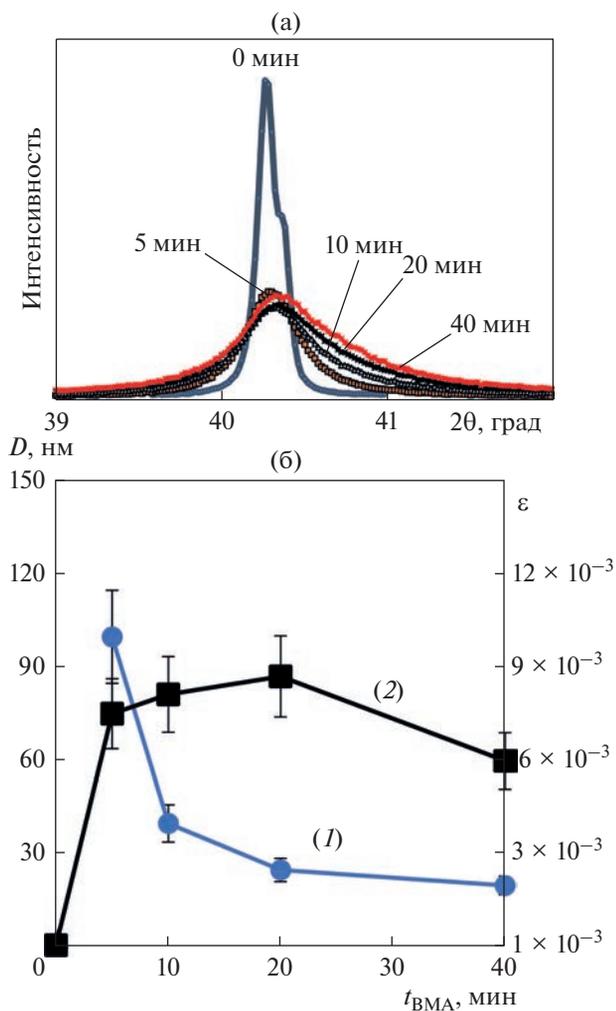


Рис. 2. Влияние времени ВМА на уширение пика (110) α -W (а); на размер ОКР (1) и степень микродеформации (2) решетки α -W (б).

же наблюдается смещение пиков α -W в область больших углов дифракции (рис. 2а). В соответствии с уравнением Вульфа–Брэгга ($2d_{hkl} = n\lambda_{Cu} \sin 2\Theta_{hkl}$) это свидетельствует о том, что при ВМА происходит уменьшение межплоскостных расстояний d_{hkl} . Следовательно, при ВМА в частицах W происходит формирование сжимающихся полей внутренних напряжений. Отметим, что после ВМА наблюдается асимметрия пиков α -W, которые уширены в область больших углов дифракции 2Θ (рис. 2а).

Размер области когерентного рассеяния (ОКР, D), рассчитанный с использованием модели Вильямсона–Холла, уменьшается от ~80–100 до ~20–25 нм при увеличении t_{BMA} от 5 до 40 мин. Это подтверждает ранее сделанный вывод о том, что агломераты после ВМА состоят из нескольких сотен наночастиц вольфрама. Зависимость степени микродеформации (ϵ) решетки W от времени ВМА имеет немонотонный характер: максималь-

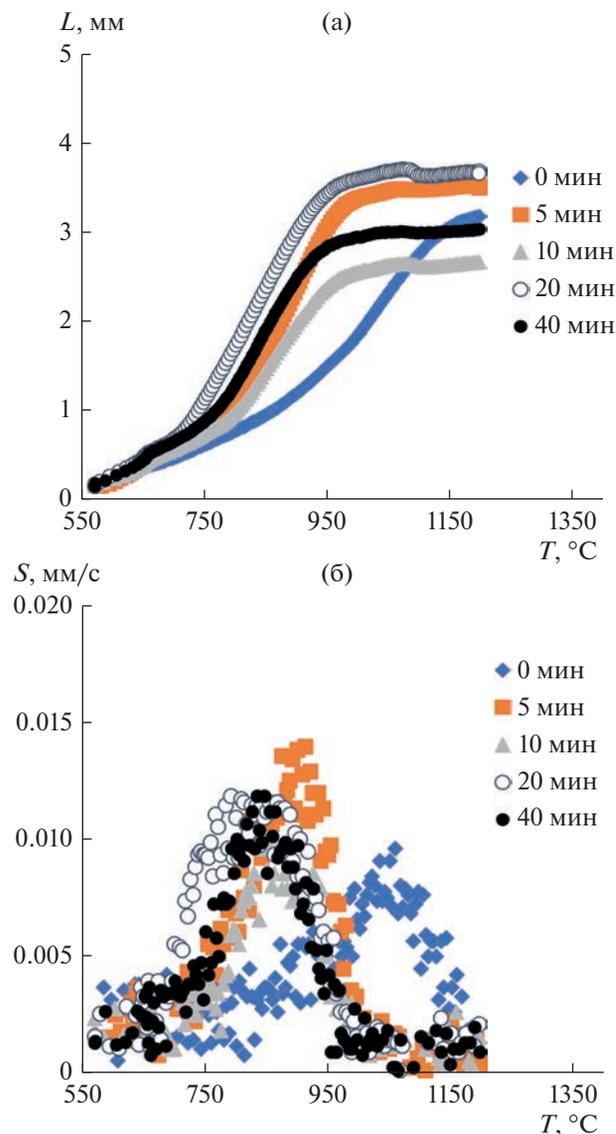


Рис. 3. Температурные зависимости усадки (а) и скорости усадки (б) неотожженных нанопорошков 90% W–7% Ni–3% Fe. Времена ВМА указаны на графиках.

ная величина ($\sim 9 \times 10^{-3}$) достигается после $t_{BMA} = 20$ мин. При увеличении t_{BMA} до 40 мин величина ϵ уменьшается до $\sim 6 \times 10^{-3}$.

Концентрация кислорода в исходных порошках W, Ni и Fe составляет 0.08, 0.3 и 0.2 вес. %, соответственно. Концентрация кислорода в нанопорошках после ВМА достигает 1.5–1.55 вес. %. После отжига в водороде концентрация кислорода в нанопорошках снижается до 0.8–0.95 вес. %.

Электрoимпульсное спекание порошков. На рис. 3 представлены температурные зависимости усадки L (рис. 3а) и скорости усадки S (рис. 3б).

Из рис. 3а видно, что интенсивная усадка нанопорошков начинается при более низких темпе-

Таблица 1. Плотность, параметры микроструктуры и энергии активации ЭИПС (для Стадий II и III) сплава ВНЖ-90

$t_{\text{ВМА}}$, мин	ЭИПС нанопорошков после ВМА						ЭИПС отожженных нанопорошков									
	ρ , г/см ³	d , мкм	Стадия II			Стадия III			ρ , г/см ³	d , мкм	Стадия II			Стадия III		
			mQ_{s2} , кТ _м	m	Q_{s2} , кТ _м /кДж/моль	Q_{s3} , кТ _м /кДж/моль	mQ_{s2} , кТ _м	m			Q_{s2} , кТ _м /кДж/моль	Q_{s3} , кТ _м /кДж/моль				
0	16.97	1.3	3.9	1/3	11.7/167	16.1/230	17.02	1.2	3.2	1/3	9.6/137	17.2/246				
5	16.64	0.9	6.5	1	6.5/93	17.8/255	16.79	1.0	5.9	1	5.9/84	15.4/221				
10	16.45	0.8	6.0		6.0/86	19.1/273	16.92	0.7	4.9		4.9/70	14.7/210				
20	15.68	0.7	5.2		5.2/75	18.9/271	16.31	0.6	4.6		4.6/65	15.8/226				
40	16.78	0.7	7.0		7.0/100	19.2/275	17.04	0.6	6.4		6.4/92	16.8/240				

ратурах, чем исходных порошков ($t_{\text{ВМА}} = 0$). Увеличение времени ВМА от 5 до 20 мин приводит к смещению температуры начала интенсивной усадки от 780–800 до 720°C с одновременным увеличением максимальной усадки L_{max} от 2.6–2.7 до 3.6–3.7 мм. Увеличение времени ВМА до 40 мин приводит к снижению L_{max} до 3.0–3.1 мм. Аналогичный характер зависимости $L_{\text{max}}(t_{\text{ВМА}})$ наблюдается для отожженных порошков.

Как видно из рис. 3б, увеличение $t_{\text{ВМА}}$ приводит к смещению зависимостей $S(T)$ в область меньших температур и увеличению максимальной скорости усадки S_{max} . Максимум скорости усадки ($S_{\text{max}} \sim 10^{-2}$ мм/с) для крупнозернистых порошков наблюдается при $\sim 1060\text{--}1080^\circ\text{C}$. Увеличение $t_{\text{ВМА}}$ до 20–40 мин приводит к повышению S_{max} до $\sim (1.1\text{--}1.2) \times 10^{-2}$ мм/с и снижению температуры, соответствующей максимуму зависимости $S(T)$, до 850–890°C.

Отжиг в водороде приводит к (i) увеличению усадки порошков, (ii) к незначительному уменьшению температуры, соответствующей максимуму зависимости $S(T)$, и (iii) к слабому увеличению скорости усадки S_{max} .

Плотность образцов немонотонно зависит от $t_{\text{ВМА}}$. Как видно из табл. 1, увеличение $t_{\text{ВМА}}$ от 0 до 20 мин приводит к снижению ρ от 16.97 до 15.68 г/см³, а после ВМА длительностью 40 мин плотность возрастает до 16.78 г/см³. Аналогичный характер имеет зависимость $\rho(t_{\text{ВМА}})$ для отожженных нанопорошков. Подчеркнем, что предварительный отжиг привел к увеличению ρ спеченных образцов на $\sim 0.1\text{--}0.2$ г/см³.

ТВС, изготовленные из неотожженных нанопорошков, имеют неоднородную микроструктуру (рис. 4а), в которой встречаются крупные зерна, представляющие собой участки рекристаллизованной структуры с минимальным содержанием γ -фазы. Такие крупные зерна наиболее часто встречаются в образцах, спеченных из нанопорошков с $t_{\text{ВМА}} \geq 10$ мин.

Отжиг в водороде приводит к уменьшению объемной доли и размера крупных зерен (рис. 4б). Это позволяет предположить, что причиной появления anomalно крупных зерен является повышенная концентрация кислорода в нанопорошках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проанализируем механизмы ЭИПС нанопорошков W–Ni–Fe. Как видно из рис. 3а, кривая $L(T)$ имеет обычный трехстадийный характер; усадка порошков практически полностью завершается в интервале температур от 750–800 до 1000–1050°C (Стадия II). Интенсивность усадки нанопорошков на Стадии III (1000–1050°C), на которой протекает рост зерен, очень мала.

Для анализа кинетики уплотнения нанопорошков на Стадии II используем модель Янга–Катлера [11], описывающую начальную стадию неизотермического спекания сферических частиц в условиях одновременного протекания процессов объемной и зернограничной диффузии, а также пластической деформации. В соответствии с [11], угол наклона зависимости $\ln(T\delta\epsilon/\partial T) - T_m/T$ соответствует эффективной энергии активации спекания mQ_{s2} , где m – численный коэффициент, зависящий от механизма диффузии ($m = 1/3$ – для зернограничной диффузии, $m = 1/2$ – для объемной диффузии, $m = 1$ – для ползучести [11]), T_m – температура плавления, которая принята равной температуре плавления γ -фазы (1723 К) [1, 2].

Как видно из рис. 5, зависимости $\ln(T\delta\epsilon/\partial T) - T_m/T$ имеют обычный двухстадийный характер, что подтверждает корректность применения модели Янга–Катлера для анализа кинетики ЭИПС сплавов W–Ni–Fe. Эффективная энергия активации ЭИПС крупнозернистых порошков при $m = 1/3$ близка к энергии активации зернограничной диффузии в никеле ($Q_b = 115$ кДж/моль [12]).

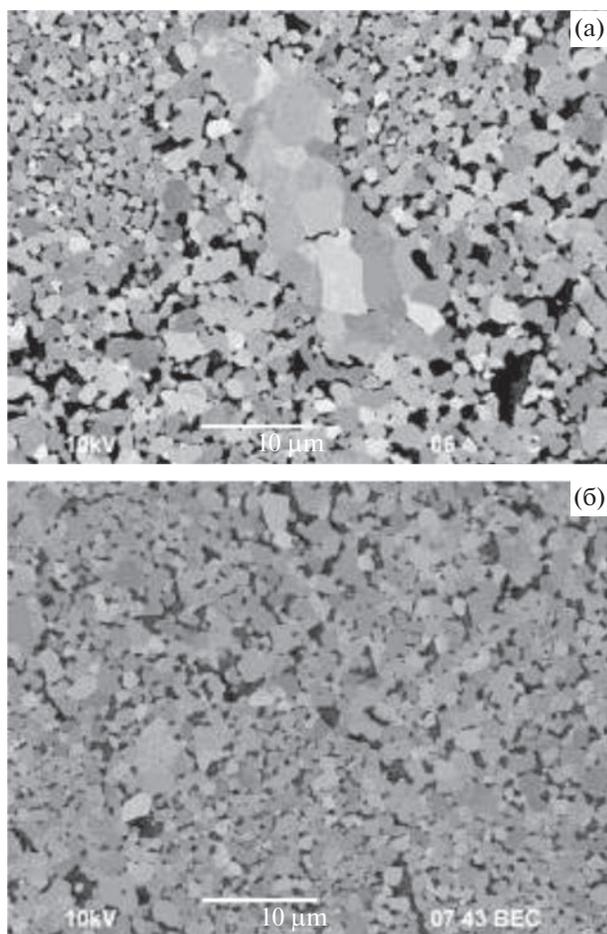


Рис. 4. Микроструктура сплава ВНЖ-90, изготовленного из неотожженных (а) и отожженных (б) нанопорошков ($t_{\text{ВМА}} = 40$ мин).

Хорошее соответствие энергии активации ЭИПС нанопорошков с литературными данными по энергиям активации диффузионных процессов (см., например, [13]) наблюдается при $m = 1$ (табл. 1). Значение $m = 1$ и близость энергии активации ЭИПС к энергии активации зернограничной диффузии позволяет сделать вывод, что кинетика интенсивного уплотнения нанопорошков W–7% Ni–3% Fe определяется интенсивностью ползучести по Коблу.

Из табл. 1 видно, что отжиг нанопорошков в водороде приводит к снижению энергии активации ЭИПС (табл. 1). По нашему мнению, этот эффект связан, в первую очередь, с уменьшением содержания частиц оксидов вольфрама при отжиге порошков W–Ni–Fe в водороде. На поверхности порошков вольфрама, в процессе их хранения, адсорбируется кислород и образуются оксиды вольфрама. В результате взаимодействия атомов водорода с оксидом вольфрама образуются пары воды и металлический вольфрам. Наночастицы оксидов, располагающиеся по границам

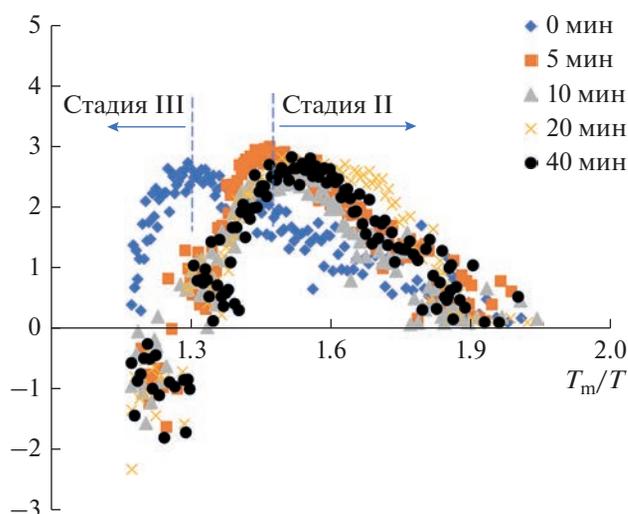


Рис. 5. Зависимости $(T\delta\varepsilon/\delta T) - T_m/T$ для сплава ВНЖ-90. Анализ механизмов уплотнения неотожженных нанопорошков на Стадии II.

зерен, могут приводить к снижению скорости ползучести на второй стадии ЭИПС. Уменьшение содержания частиц оксидов будет приводить к увеличению скорости ползучести и уменьшению энергии активации ЭИПС.

При высоких температурах угол наклона зависимости $\ln(T\delta\varepsilon/\delta T) - T_m/T$ (рис. 5) становится отрицательным и для оценки энергии активации спекания на Стадии III необходимо использовать другие подходы. В соответствии с [14], оценка энергии активации на Стадии III может быть проведена с использованием модели диффузионного растворения пор вблизи границ зерен. Энергия активации спекания Q_{s3} в рамках этой модели определяется по углу наклона зависимости $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{\text{th}}/(1 - \rho/\rho_{\text{th}})) - T_m/T$, где α – коэффициент уплотнения прессовки ($\alpha = 0.45$ для нанопорошков α -W) (рис. 6). Методика расчета температурной зависимости уплотнения порошков $\rho/\rho_{\text{th}}(T)$ на основании анализа температурной зависимости усадки $L(T)$ описана в работе [14].

Рассчитанные значения Q_s на Стадии III хорошо соответствуют энергии активации диффузии атомов W в γ -фазе. При этом следует отметить, что в литературе имеются данные о различных значениях энергии активации спекания сплавов ВНЖ. Например, в работе [15] указано, что для сплава W–8.4Ni–3.6Fe величина Q_s составляет 250 кДж/моль, в [16] приведено значение $Q_s = 367$ кДж/моль для сплава W–8.4Ni–3.6Fe и 480 кДж/моль для сплава W–3Ni–2Fe. В [17] показано, что энергия активации ЭИПС сплава W–5.6Ni–1.4Fe варьируется от 200 до 454 кДж/моль в зависимости от скорости нагрева. Энергия активации диффузии ^{181}W в решетке никеля состав-

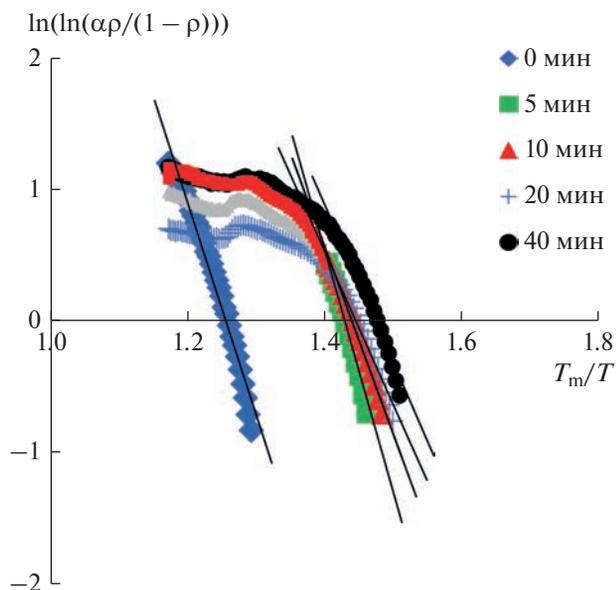


Рис. 6. Зависимости $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th} - 1))) - T_m/T$ для неотожженных нанопорошков W-7% Ni-3% Fe. Анализ механизмов ЭИПС на Стадии III.

ляет $Q_v \sim 268-309$ кДж/моль [18]. Для объемной диффузии в системе Ni-W и в Fe-W значение Q_v составляет 295–306 кДж/моль и 268 кДж/моль, соответственно [19, 20]. Таким образом можно сделать вывод, что уплотнение нанопорошков W-Ni-Fe при высоких температурах определяется интенсивностью процессов диффузии атомов W в кристаллической решетке γ -фазы на основе никеля.

Причиной уменьшения температуры спекания механоактивированных нанопорошков W-Ni-Fe является низкая энергия активации зернограничной диффузии в мелкозернистых сплавах.

Причиной снижения энергии активации зернограничной диффузии в мелкозернистых металлах является увеличение свободного объема границ зерен $\Delta\alpha$ [21]. Величина $\Delta\alpha$ пропорциональна плотности дислокаций ориентационного несоответствия (ДОН), попадающих в границы зерен при интенсивной пластической деформации. В процессе ВМА происходит измельчение частиц γ -фазы и накопление на границах зерен ДОН. Повышенная диффузионная проницаемость неравновесных границ зерен γ -фазы при спекании приводит к ускорению диффузии атомов W в γ -фазе и к увеличению скорости ползучести по Коблу. Эти факторы будут приводить к уменьшению энергии активации спекания нанопорошков W-Ni-Fe.

Вторым фактором, способствующим снижению энергии активации ЭИПС нанопорошков, может быть неравновесное состояние их кристаллической решетки (см. [22]). В процессе ВМА на-

блюдается ассиметричное искажение пика (110) α -W в сторону больших углов отражения. Это означает, что параметр решетки в поверхностном слое частиц W оказывается меньше, чем в центральной части частиц W. Ассиметрия пика α -W может быть обусловлена деформационно-стимулированным растворением атомов Ni и Fe в поверхностном слое частиц α -W. При увеличении времени ВМА будет происходить увеличение концентрации атомов Ni и Fe в поверхностном слое наночастиц α -W, а также увеличение концентрации атомов W в частицах γ -фазы с неравновесными границами зерен.

Как известно, вольфрам при повышенных температурах хорошо растворяется в γ -фазе — концентрация W в γ -фазе может достигать 25–28 вес. % [2]. Это приводит к частичному растворению частиц α -W в γ -фазе при спекании. Этот процесс может быть ускорен за счет сильной искаженности решетки поверхностных слоев частиц α -W и неравновесного состояния границ зерен γ -фазы.

Рассмотрим теперь причины немонотонной зависимости плотности сплава ВНЖ-90 от времени ВМА (табл. 1). Данный эффект наблюдается, в том числе, для нанопорошков подвергнутых отжигу в водороде и, следовательно, его природа не связана с окислением наночастиц в процессе хранения.

Основной причиной снижения плотности сплава является деформационно-стимулированное растворение атомов W в решетке γ -фазы при ВМА. Этот эффект для сплава ВНЖ-90 может иметь значительный масштаб, поскольку объемная доля γ -фазы в сплаве ВНЖ-90 превышает 20%. Увеличение $t_{ВМА}$ приводит к повышению объемной доли частиц вольфрама растворившихся в γ -фазе при ВМА. Уменьшение начальной плотности нанопорошков W-Ni-Fe будет, при прочих равных условиях, приводить к уменьшению финальной плотности сплава при заданном режиме спекания.

Следует отметить, что ускорение процессов зернограничной диффузии и повышение скорости ползучести должно приводить к увеличению скорости твердофазного спекания нанопорошков W-Ni-Fe. Этот эффект будет частично “компенсировать” негативное влияние ВМА на плотность сплава ВНЖ-90.

Вопрос о причинах повышения плотности сплава ВНЖ-90 при больших временах ВМА является более сложным. По нашему мнению, этот эффект обусловлен одновременно тремя факторами.

Во-первых, следует отметить, что при больших временах ВМА интенсивность деформационно-стимулированного растворения частиц вольфрама может уменьшаться из-за достижения предела растворимости W в γ -фазе. В этом случае увеличение времени ВМА приводит к повышению скоро-

сти ползучести из-за увеличения степени неравновесности границ зерен γ -фазы и уменьшения размера зерна сплава (табл. 1).

РФА показывает, что степень микродеформации решетки α -W при $t_{\text{ВМА}} = 40$ мин начинает снижаться (рис. 2б). Этот эффект может быть обусловлен снижением концентрации атомов Ni и Fe в поверхностном слое частиц α -W и уменьшением плотности дислокаций в наночастицах α -W. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого эффекта может быть разогрев порошков при ВМА, который снижает степень искаженности кристаллической решетки частиц α -W. Это будет приводить к повышению плотности вольфрамового сплава.

Третьей вероятной причиной является увеличение плотности агломератов после ВМА длительностью 40 мин. Этот эффект может быть обусловлен процессом интенсивной пластической деформации наночастиц при ВМА, а также разогревом порошков. Увеличение плотности укладки наночастиц внутри агломератов будет приводить к повышению начальной плотности порошковой композиции W–Ni–Fe и, как следствие, обеспечит возможность достижения более высокой финальной плотности вольфрамового сплава при спекании в одинаковых условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Высокоэнергетическая механоактивация (ВМА) порошков W–Ni–Fe приводит к измельчению частиц вольфрама и формированию пересыщенного твердого раствора атомов W в γ -фазе. После ВМА наночастицы W имеют структуру “ядро–оболочка” с повышенной концентрацией атомов Ni и Fe в поверхностном слое наночастиц α -W. Это приводит к уширению и асимметрии рентгеновских пиков α -W.

2. Кинетика уплотнения нанопорошков при ЭИПС определяется интенсивностью ползучести по Коблу при низких температурах и интенсивностью диффузии атомов W в кристаллической решетке γ -фазы на основе никеля при высоких температурах. Показано, что плотность сплава ВНЖ-90 немонотонно, с минимумом, зависит от времени ВМА.

3. Показано, что отжиг в водороде механоактивированных нанопорошков приводит к снижению энергии активации ЭИПС и повышению плотности ТВС. Это обусловлено снижением концентрации кислорода в нанопорошках при отжиге в водороде, уменьшением содержания частиц оксидов и, как следствие, увеличением скорости ползучести по Коблу.

Работа выполнена при поддержке Программы “Приоритет-2030” Минобрнауки России (грант № Н-498-99_2021-2023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Green E.C., Jones D.J., Pitkin W.R. Developments in high-density alloys // Proc. Symposium of Powder Metallurgy. 1954. V. 58. P. 253–256.
2. Поварова К.Б., Макаров П.В., Ратнер А.Д., Заварзина Е.К., Волков К.В. Тяжелые сплавы типа ВНЖ-90. I. Влияние легирования и режимов получения порошков вольфрама на их строение, микроструктуру и свойства спеченных сплавов // Металлы. 2002. № 4. С. 39–48.
3. Ravi Kiran U., Sambasiva Rao A., Sankaranarayana M., Nandy T.K. Swaging and heat treatment studies on sintered 90W–6Ni–2Fe–2Co tungsten heavy alloy // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2012. V. 33. P. 113–121.
4. Yu Y., Zhang W., Chen Y., Wang E. Effect of swaging on microstructure and mechanical properties of liquid-phase sintered 93W–4.9(Ni,Co)–2.1Fe alloy // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2014. V. 44. P. 103–108.
5. Грязнов М.Ю., Самохин А.В., Чувильдеев В.Н., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Шотин С.В., Дорофеев А.А. Получение композитного порошка системы W–Ni–Fe со сферической формой частиц и исследование возможности его использования в технологии послыйного лазерного сплавления // ФХОМ. 2022. № 3. С. 54–66.
6. Zhou C., Yi J., Luo S. Sintering high tungsten content W–Ni–Fe heavy alloys by microwave radiation // Metall. Mater. Trans. A. 2014. V. 45. P. 455–463.
7. Krasovskii P., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Sinayskiy M.A., Sigalev S.K. Alloying effects and compositions inhomogeneity of plasma-created multimetallic nanopowders: A case study of the W–Ni–Fe ternary system // J. Alloys Compd. 2018. V. 750. P. 265–275.
8. Olevsky E.A., Dudina D.V. Field-assisted sintering: Science and applications. Springer, 2018. 425 p.
9. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Нохрин А.В., Баранов Г.В., Благовещенский Ю.В., Котков Д.Н., Лопатин Ю.Г., Белов В.Ю. Сверхпрочные нанодисперсные вольфрамовые псевдосплавы, полученные методами высокоэнергетической механоактивации и электроимпульсного плазменного спекания // ДАН. 2011. Т. 436. № 4. С. 478–482.
10. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Баранов Г.В., Белов В.Ю., Попов А.А., Ланцев Е.А., Смирнова Е.С. Влияние высокоэнергетической механоактивации на кинетику твердофазного спекания ультрамелкозернистого тяжелого вольфрамового сплава // ДАН. 2017. Т. 476. № 3. С. 285–289.
11. Young W.S., Culter I.B. Initial sintering with constant rates of heating // J. Am. Cer. Soc. 1970. V. 53. P. 659–663.
12. Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. Челябинск: Металлургия, 1989. 328 с.
13. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Гирсова Н.В. Влияние состояния границ зерен и размера зерна на механизмы ползучести субмикроструктурного никеля // ФММ. 2001. Т. 91. № 5. С. 107–112.
14. Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С. Сравнительное исследование горячего прессования и высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания по-

- рошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 8. С. 1088–1094.
15. *Blaine D.C., Park S.J., Suri P., German R.M.* Application of work-of-sintering concepts in powder metals // Metall. Mater. Trans. A. 2006. V. 37. P. 2827–2835.
 16. *Park S.J., Johnson J.L., Wu Y., Kwon Y.-S., Lee S., German M.R.* Analysis of the effect of solubility on the densification behavior of tungsten heavy alloys using the master sintering curve approach // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2013. V. 37. P. 52–59.
 17. *Hu K., Li X., Qu S., Li Y.* Effect of heating rate on densification and grain growth during spark plasma sintering of 93W–5.6Ni–1.4Fe heavy alloys // Metall. Mater. Trans. A. 2013. V. 44. P. 4323–4336.
 18. *Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф.* Диффузия в металлах и сплавах. Киев: Наукова думка, 1987. 509 с.
 19. *Park S.M., Martin J.M., Guo J.F., Johnson J.L.* Densification behavior of tungsten heavy alloy based on master sintering curve concept // Metall. Mater. Trans. A. 2006. V. 37. P. 2837–2848.
 20. *Seith W.* Diffusion in Mettallen. Platzwechselreaktionen, Springer–Verlag, Berlin–Göttigen–Heidelberg, 1955. 381 p.
 21. *Чувильдеев В.Н.* Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
 22. *Разумов И.К., Ермаков А.Е., Горностырев Ю.Н., Страумал Б.Б.* Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации // УФН. 2020. Т. 190. № 8. С. 785–810.

Effect of Mechanical Activation Time on the Density of Fine-Grained Tungsten Alloy 90W–7Ni–3Fe, Obtained by Spark Plasma Sintering

V. N. Chuvil'deev¹, A. V. Nokhrin¹, *, M. S. Boldin¹, E. A. Lantsev¹, and N. V. Sakharov¹

¹Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

Abstract—The influence of the high-energy mechanical activation (HMA) time on the kinetics of solid-phase Spark Plasma Sintering (SPS) and the microstructure of a heavy tungsten alloy 90W–7Ni–3Fe has been studied. The density of the alloy 90W–7Ni–3Fe nonmonotonically, with a minimum, depends on the time of the HMA. The kinetics of the SPS of nanopowders has a two-stage character; the sintering intensity depends on the rate of Coble creep and the intensity of diffusion of W atoms in the crystal lattice of the nickel-based gamma-phase.

Keywords: tungsten alloy, mechanical activation, sintering, diffusion, density