

УДК 621.762

Р.В. Батиенков<sup>1</sup>, И.Ю. Ефимочкин<sup>1</sup>, И.В. Осин<sup>1</sup>, А.А. Худнев<sup>1</sup>

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Mo–W,  
ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ  
ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-68-76

*Исследовано влияние продолжительности смешивания в шаровой мельнице на однородность и свойства порошковых молибденовольфрамовых смесей. Консолидацию материалов осуществляли электроискровым плазменным спеканием. Из полученных прессовок изготовлены образцы для определения прочностных и пластических свойств материалов. Проведен анализ микроструктуры с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионный микроанализ использован для оценки элементного состава образцов. Исследованы изломы образцов.*

**Ключевые слова:** молибден, вольфрам, электроискровое плазменное спекание, механические свойства.

R. V. Batiенkov<sup>1</sup>, I. Yu. Efimochkin<sup>1</sup>, I. V. Osin<sup>1</sup>, A. A. Khudnev<sup>1</sup>

**INVESTIGATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES  
OF POWDER MATERIALS OF THE Mo–W SYSTEM  
OBTAINED BY SPARK PLASMA SINTERING**

*In this work, the effect of mixing time in a ball mill on the homogeneity and properties of molybdenum-tungsten powder mixtures was investigated. Consolidation of materials was carried out by spark plasma sintering. From the obtained compacts, samples were made for investigated the strength and plastic properties of materials. Optical and scanning electron microscopy was used to the analysis of the microstructure. Energy dispersive microanalysis was used to assess the elemental composition of the samples. The fractures of the samples were investigated.*

**Keywords:** molybdenum, tungsten, electric-spark plasma sintering, mechanical properties.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Необходимость создания новых материалов и технологий обусловлена возрастающими требованиями к разрабатываемой технике [1–4]. С развитием техники высоких температур возрастает интерес к тугоплавким металлам и сплавам [1–5]. Металлы VB и VIB групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева – вольфрам, молибден, тантал, ниобий, ванадий, а также металл VIIB группы рений являются основными тугоплавкими металлами [6] и обладают уникальным комплексом свойств. В первую очередь техническое применение нашли вольфрам и молибден.

Молибденовые сплавы имеют высокие жаропрочность, модуль упругости, удельную прочность, температуру плавления, сопротивление эрозии и нечувствительны к тепловым ударам. Эти свойства обеспечивают надежную работу деталей

в конструкциях и позволяют сохранять аэродинамические характеристики при высоких температурах и больших скоростях. Молибден относится к числу металлов с умеренным поперечным захватом нейтронов и может быть использован в реакторах на тепловых нейтронах, из него можно изготавливать детали активной зоны реактора – трубы, оболочки, контейнеры и т. д. [7].

Исследования свидетельствуют об удовлетворительной стойкости молибдена в условиях динамического воздействия эвтектического свинцово-висмутового сплава при температурах 816 и 1096°C и о его хорошей коррозионной стойкости в статических условиях воздействия лития при температуре 800°C. Молибден показал также высокое сопротивление коррозии в среде жидких металлов [7].

Одной из первых областей техники, в которой начали применять тугоплавкие металлы, в частности молибден, является электроламповая промышленность. Основными полуфабрикатами, используемыми в ней, являются тонкая проволока и фольга. Молибден применяют в виде нитей накала, сеток электронных ламп, опоры нитей накала, электрических контактов и других изделий. Работают эти изделия преимущественно в вакууме, и поэтому не требуют специальных защитных покрытий [7].

Проволоку и ленту из молибдена применяют также в качестве нагревателей в печах с температурой 1400–1800°C, работающих в вакууме или нейтральной среде. В качестве теплоизоляции в этих печах применяют экраны из листового молибдена и фольги. В настоящее время для высокотемпературных печей с температурой 1300–1600°C, работающих в воздушной среде, применяют нагреватели из молибденовой проволоки с защитным покрытием, что позволяет без применения нейтральной среды создавать высокие температуры [7].

Молибден находит широкое применение в стекольной промышленности в качестве электродов стеклянных ванн. Для этих целей применяют молибденовые прутки диаметром 25–150 мм и длиной – до 2000 мм. Кроме этого, молибден применяют при изготовлении трубок, термопар и задвижек для печей в стекольной промышленности [7].

Благодаря высокой прочности при повышенных температурах и низкому коэффициенту теплового расширения сплавы молибдена используют для изготовления инструмента, применяемого для обработки давлением, и особенно в качестве оправок для прошивки стальных заготовок. В последнее время молибден, а также высокожаропрочные сплавы на основе молибдена широко применяют в качестве упрочнителей при создании композиционных материалов, предназначенных для работы при температурах >1000°C [7]. В настоящее время исследователи предпринимают попытки создания так называемых высокоэнтропийных жаропрочных сплавов, в состав которых входит молибден [8].

Для улучшения физико-механических характеристик молибденовольфрамовых порошковых сплавов хорошие результаты дает упрочнение волокнами и частицами тугоплавких соединений [9]. Определенный интерес представляет также использование в качестве легирующих добавок редких и редкоземельных металлов, которые успешно используются при создании новых авиационных материалов [10].

Проблема создания жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой сложна и многогранна, а ее решение возможно только при комплексном подходе [11]. Возможности формирования необходимого комплекса механических свойств тугоплавких металлов и сплавов классическими методами легирования и термической обработки весьма ограничены из-за низкой растворимости в молибдене и вольфраме большинства тугоплавких металлов [11]. Влияние термической обработки на механические свойства затруднено из-за отсутствия полиморфных превращений в этих металлах. Одной из наиболее сложных задач является увеличение низкотемпературной

пластичности молибдена и вольфрама, которая ограничивает использование этих металлов [11, 12]. Для легирования молибдена используют малые (до 1%\*) добавки элементов, образующих твердые растворы замещения – некоторые металлические элементы совместно с углеродом, которые, наряду с тем, что являются раскислителями, еще и образуют карбиды (упрочнение достигается за счет образования второй фазы) [13]. В значительных количествах молибден легируют вольфрамом (до 50%) и рением (до 47%) [13]. По мере увеличения добавки вольфрама к молибдену монотонно возрастает температура плавления сплава, что обусловлено повышением сил межатомной связи в кристаллической решетке [13]. Система Mo–W представляет собой непрерывный ряд твердых растворов; параметр решетки и плотность сплавов являются линейной функцией их химических составов [12–14]. Авторы работы [13] сообщают, что добавка до 10% вольфрама в молибден незначительно влияет на поведение металла при выплавке и горячей деформации. При увеличении содержания вольфрама до 20% наблюдали существенное измельчение зерна литого металла, а также повышение сопротивления деформации при ковке [13]. При содержании вольфрама 30% в металле наблюдали образование трещин при ковке, несмотря на повышение температуры деформации до 1900°C. При содержании вольфрама 50% деформировать материал свободной ковкой практически невозможно [14].

Широкий диапазон применения, экстремальные условия работы предъявляют разнообразные и жесткие требования к сплавам тугоплавких металлов, которые часто должны обладать сложным комплексом физических, механических и химических свойств. Поэтому требуется непрерывная работа по созданию новых и усовершенствованию технологий получения существующих тугоплавких сплавов [6].

Целью данной работы является получение порошковых материалов системы Mo–W электроискровым плазменным спеканием и исследование их механических свойств. Необходимость проведения исследований обусловлена тем, что усовершенствованная технология позволяет значительно сократить затраты времени на получение материалов системы Mo–W. Отдельно следует отметить, что получение молибдено-вольфрамовых материалов методом электроискрового плазменного спекания представлено только в работах авторов данной статьи.

### Материалы и методы

Для получения молибденовольфрамового сплава в качестве исходного сырья использовали порошки вольфрама (ТУ14-22-143–2000) и молибдена (ТУ48-19-316–92). В качестве основы выбрали молибден, содержание вольфрама в порошковой смеси составляло 10; 20 и 30%. Смешивание порошков проводили в шаровой мельнице. Соотношение массы шаров и порошковой смеси составляло 3:2, частота вращения барабана равнялась 141 мин<sup>-1</sup>. Шаровая нагрузка должна способствовать гомогенизации смеси, а также препятствовать образованию агломератов. Продолжительность смешивания варьировали от 1 до 50 ч. Для определения насыпной плотности порошковых смесей измеряли массу некоторого количества порошковой смеси, затем путем свободной засыпки полностью заполняли емкость (стакан) известного объема. Свободная засыпка емкости получается за счет использования стандартной воронки, отверстие которой находится на расстоянии 25 мм от верхнего края заполняемого стакана. Поскольку, согласно ТУ14-22-143–2000, средний размер частиц вольфрамового порошка по Фишеру составляет от 0,8 до 6,0 мкм, а молибденового (по ТУ48-19-316–92) – от 1 до 5 мкм, то вместо комплекта сит по ГОСТ 18318–94 для определения размера частиц использовали лазерный

---

\* Здесь и далее – % (по массе).

дифракционный анализатор Analysette 22. Для контроля качества смешивания отбирали пробы методом квартования и проводили химический анализ. Количественным критерием однородности порошковой смеси выбрано среднее квадратическое отклонение химического состава. С учетом того, что молибден и вольфрам относятся к труднодеформируемым материалам, для их компактирования использовали электроимпульсное плазменное спекание, которое имеет ряд преимуществ перед традиционными технологиями спекания – простота эксплуатации, более точный контроль подведенной электрической энергии и более высокая скорость спекания [15]. Консолидацию материалов осуществляли с помощью установки KCF<sup>®</sup> FCT H-HP D 25. Шихту засыпали в графитовые формы диаметром 70 мм. Для защиты заготовок от окисления прессование проводили в вакууме при давлении прессования 50 МПа. Температуру спекания варьировали в интервале от 1200 до 1950°C. Скорость нагрева заготовок составляла 50°C/мин, продолжительность выдержки 30 мин. Из полученных компактных заготовок были изготовлены образцы для определения механических свойств. Методом гидростатического взвешивания определяли плотность прессовок. Испытания на прочность проводили при комнатной температуре по ГОСТ 14019–2003 (ИСО 7438:1985) с помощью универсальной электромеханической испытательной системы Instron 5965 при скорости нагружения 0,5 мм/мин. Исследование микроструктуры проводили на универсальном оптическом микроскопе Olympus BX51 в отраженном свете с использованием камеры DP73. Тип использованного объектива и увеличение на фотоприемнике камеры впечатаны в штамп снимка. Фактическое увеличение при просмотре определяли по масштабному отрезку в правой части штампа. Снимки сделаны в режиме сканирования по глубине с последующим объединением в единую картину, для чего использовали программное обеспечение «OLYMPUS Stream motion». В целях повышения контраста изображения и подавления бликов съемку вели при разных условиях освещения: в светлом и темном полях и поляризованном свете со скрещенными поляризаторами. Большая часть снимков травленных шлифов выполнена масляным иммерсионным объективом со скрещенными поляризаторами без компенсатора. Для изучения поверхности изломов образцов и оценки элементного состава образцов использовали сканирующий (растровый) электронный микроскоп Hitachi SU8010.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены результаты определения свойств молибденовольфрамовых порошковых смесей различного состава в зависимости от продолжительности обработки в шаровой мельнице.

Из данных рис. 1, *a* видно, что с увеличением продолжительности смешивания несколько увеличиваются значения насыпной плотности. Можно высказать предположение, что шаровая нагрузка оказывает некоторое воздействие на частицы порошка, они слегка окатываются и принимают более правильную округлую форму. Выбранные режимы работы не обеспечивали измельчение порошковой смеси, поэтому средний размер частиц изменился несущественно в течение времени работы оборудования (рис. 1, *b*). На рис. 2 показано влияние продолжительности работы оборудования на однородность порошковой смеси. Видно, что гомогенизация смеси происходит в первые 4 ч работы оборудования. Увеличение продолжительности смешивания до 10 ч позволяет еще несколько улучшить качество порошковой смеси. Дальнейшее смешивание (>12 ч) незначительно влияет на однородность смеси. Чем меньше количество легирующей добавки, тем больше времени требовалось для получения однородной смеси.

Далее из полученных порошковых смесей методом электроимпульсного плазменного спекания при различных температурах спекания получали заготовки. Относительная плотность спеченных заготовок находилась в интервале от 90,6 до 97%. Из полученных прессовок изготовлены образцы для проведения механических испытаний.

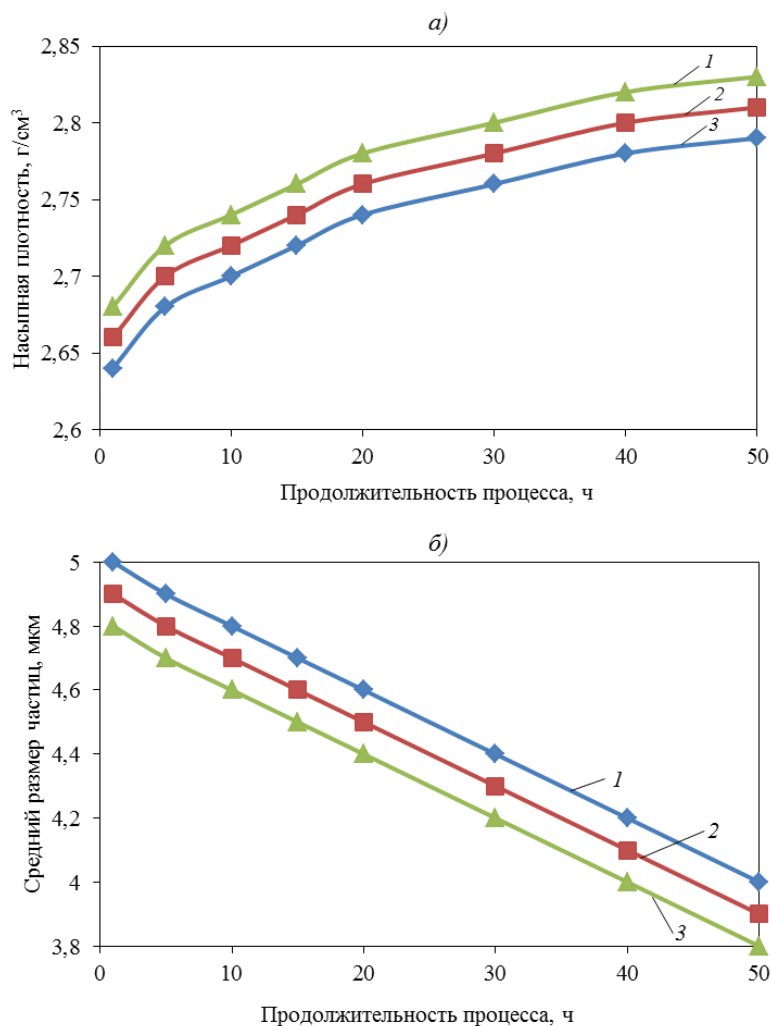


Рис. 1. Технологические свойства (а – насыпная плотность; б – средний размер частиц) молибденовольфрамовой порошковой смеси с содержанием вольфрама, % (по массе): 10 (1), 20 (2) и 30 (3)

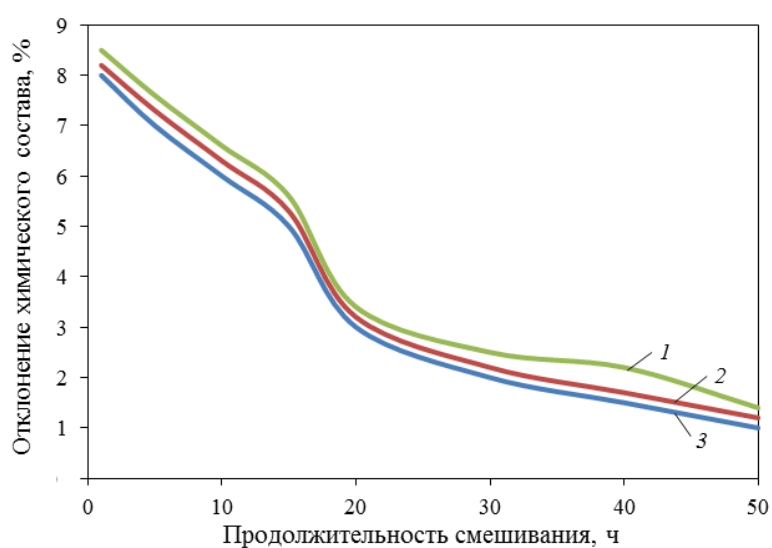


Рис. 2. Однородность порошковой смеси в зависимости от продолжительности смешивания молибденовольфрамового сплава с содержанием вольфрама, % (по массе): 10 (1), 20 (2) и 30 (3)

Результаты определения механических свойств показаны на рис. 3. Из представленных данных видно, что температура спекания оказывает существенное влияние на прочность  $\sigma_b$  образцов. Образцы, спекенные при температуре 1800°C, показали результаты – от 400 до 642 МПа. Прочностные характеристики молибденовольфрамовых сплавов находятся в прямой зависимости от содержания вольфрама. Наибольшие значения предела прочности  $\sigma_b \approx 640$  МПа достигнуты при введении 30% вольфрама. Данные механических испытаний хорошо согласуются с результатами фрактографического анализа (рис. 4).

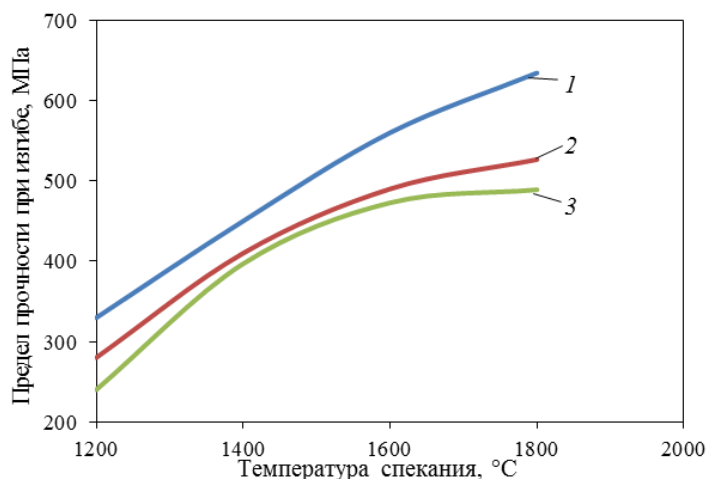


Рис. 3. Прочность молибденовольфрамовых сплавов в зависимости от температуры спекания при содержании вольфрама, % (по массе): 30 (1), 20 (2) и 10 (3)

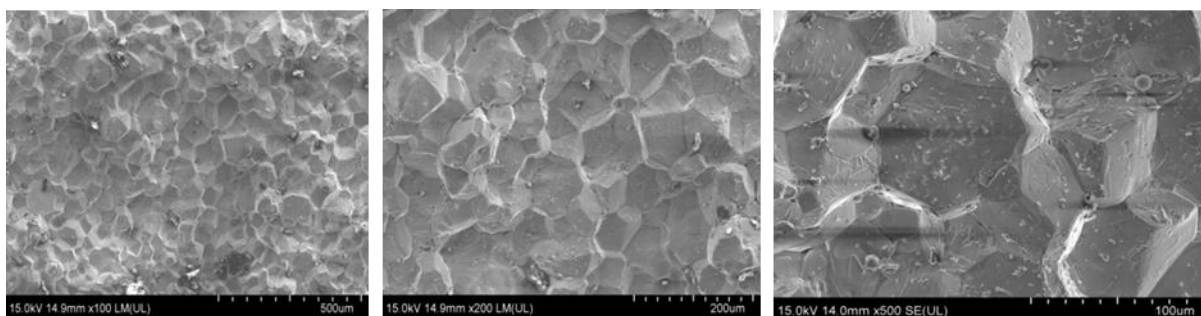


Рис. 4. Характерные поверхности разрушения молибденовольфрамовых сплавов

Образцы после нагружения в процессе испытаний разрушаются хрупко. Хрупкий излом – интеркристаллитный с типичным рельефом. На поверхности зерен можно наблюдать скопление примесей, поэтому поверхность хрупкого скола совпадает с границами зерен, поскольку сегрегация примесей снижает свободную энергию. Наличие выделений по границам зерен можно наблюдать и в оптический микроскоп (рис. 5). Исследованные образцы содержат две металлические фазы, отличающиеся характером рельефа травления и твердостью. Последнее можно заметить и по шаржированию отдельных зерен алмазом до травления. Третья фаза – частично прозрачные крупнокристаллические включения: мелкие при низких температурах, укрупняющиеся при ее повышении и переходящие в «вырожденную» эвтектику при 1800°C. У поверхности, граничащей с углеродом, включения прозрачной фазы исчезают, а на самой поверхности большинства образцов наблюдается твердый, хорошо полирующийся слой, предположительно – карбидный. Можно предположить, что наличие промежуточного слоя (без включений прозрачной фазы) связано с восстановлением оксидов углеродом. Следовательно, при определенных режимах электроимпульсного плазменного спекания и благоприятных условиях возможно рафинирование границ частиц и зерен от примесей.

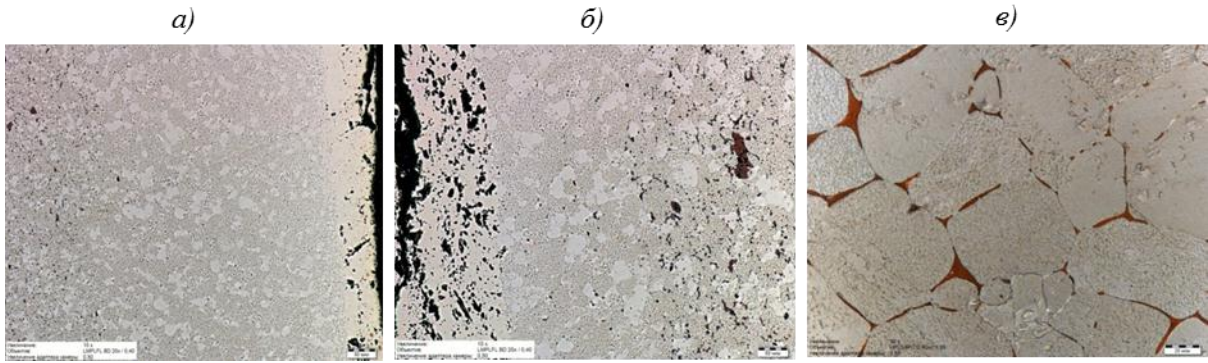


Рис. 5. Характерные микроструктуры молибденовольфрамового сплава при температуре спекания 1400 (а), 1600 (б) и 1800°С (в)

Высказанное предположение подтверждают результаты энергодисперсионного микроанализа. На рис. 6, а показан поверхностный слой образца и его элементный состав. В структуре материала в виде темных включений содержится углерод в количестве, превышающем его растворимость в вольфраме и молибдене, – вероятно, произошло образование сложных карбидов.

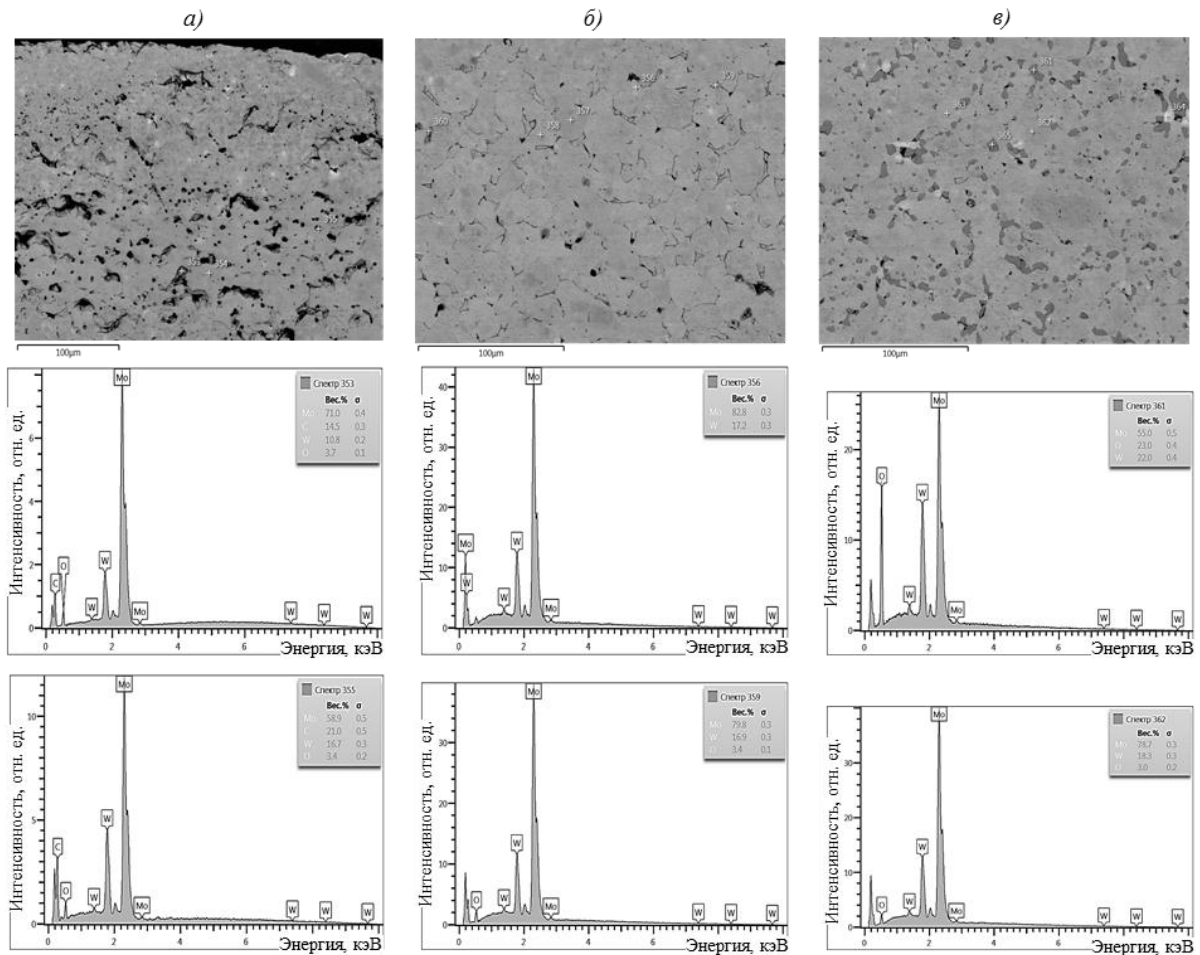


Рис. 6. Результаты энергодисперсионного микроанализа и микроструктуры поверхностного (а) и промежуточного (б) слоев, а также сердцевины (в) образца из молибденовольфрамового сплава

При продвижении вглубь образца фаз или соединений, содержащих углерод, не обнаруживается (рис. 6, б), количество включений второй фазы заметно снижается, а в сердцевине образца снова возрастает (рис. 6, в).

Энергодисперсионный микроанализ сердцевины образца (рис. 6, в) показал, что темные включения содержат относительно большое количество кислорода, видимо, это оксиды вольфрама и молибдена, которые не восстановились. Это обусловлено тем, что диффузии углерода вглубь образца и восстановлению оксидов препятствует уплотнение материала в процессе электроискрового плазменного спекания и относительно небольшая продолжительность спекания. Регулировка режимов получения образцов и введение легирующих добавок может быть благоприятно для очистки поверхности частиц порошка и зерен.

### Заключения

Для получения гомогенной порошковой молибденовольфрамовой смеси установлена оптимальная продолжительность смешивания 10 ч с помощью барабанной мельницы. Выбранные параметры смешивания (продолжительность и шаровая нагрузка) позволяют разрушить агломераты и достичь хорошей гомогенности порошковой смеси, не оказывая существенного влияния на гранулометрический состав и насыпную плотность.

Механические свойства находятся в прямой зависимости от содержания вольфрама. Показатели прочности возрастают с увеличением температуры спекания. Однако материал разрушается хрупко, что связано с сегрегациями примесей по границам зерен.

За счет диффузии углерода из графитовой матрицы вглубь материала происходит рафинирование границ частиц и зерен от оксидных включений, а в поверхностном слое – образование карбидов. В дальнейших исследованиях необходимо уточнение режимов таким образом, чтобы процессы очистки поверхности границ частиц и зерен протекали на начальных этапах уплотнения, пока в материале достаточное количество открытых пор. В качестве легирующих микродобавок следует рассмотреть возможность использования не только углерода, но и других элементов, способных к образованию оксидов и их возгонке при температурах получения материала.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. №2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // *Тенденции и ориентиры инновационного развития России*. М: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
4. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // *Вестник Российского фонда фундаментальных исследований*. 2017. №3 (95). С. 97–105.
5. Молибден / пер. с англ. М.А. Маураха; под. ред. А.К. Натансона. М.: Изд-во иност. лит., 1959. С. 304.
6. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С., Поварова К.Б. и др. *Тугоплавкие металлы и сплавы*. М.: Металлургия, 1986. 352 с.
7. Корнеев Н.И., Певзнер С.Б., Разуваев Е.И., Емельянов. В.Б. *Обработка давлением тугоплавких металлов и сплавов*. 2-е изд. М.: Металлургия, 1975. 440 с.

8. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Проблемы создания и перспективы использования жаропрочных высокоэнтропийных сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.
9. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
10. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S2. С. 3–10.
11. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка, 1975. 315 с.
12. Батиенков Р.В., Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю. Проблема низкотемпературной пластичности молибдена и сплавов на его основе (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №3 (63). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-12-17.
13. Моргунова Н.Н., Клыпин Б.А., Бояршинов В.А. и др. Сплавы молибдена. М.: Металлургия, 1975. 392 с.
14. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М.: Наука, 1971. 356 с.
15. Торресильяс Сан Миллан Р., Солис Пинарготе Н.В., Окунькова А.А., Перетягин П.Ю. Основы процесса искрового плазменного спекания нанопорошков. М.: Техносфера, 2014. 96 с.