

УДК 621.762

Р.В. Батиенков¹, И.Ю. Ефимочкин¹, А.А. Худнев¹

ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ Mo–W СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-50-58

Данная работа посвящена исследованию зависимости удельного электрического сопротивления при комнатной температуре порошковых материалов системы Mo–W, полученных методом искрового плазменного спекания, от содержания вольфрама и технологических режимов получения. Для сплавов, содержащих 20% (по массе) вольфрама, значения удельного электрического сопротивления при различных температурах спекания находятся в интервале от $7,10 \cdot 10^{-8}$ до $9,04 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, с увеличением содержания вольфрама до 30% (по массе) при всех температурах спекания значения удельного электрического сопротивления несколько возрастают и находятся в интервале от $7,83 \cdot 10^{-8}$ до $10,60 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. В качестве основных факторов, влияющих на значения удельного электрического сопротивления, выделены пористость материала, а также процентное содержание и размер зерен фаз сплава. Проведена оценка влияния данных факторов на изменение удельного электрического сопротивления.

Ключевые слова: тугоплавкие металлы, сплавы молибдена и вольфрама, удельное электрическое сопротивление, порошковая металлургия, искровое плазменное спекание.

R. V. Batiенkov¹, I. Yu. Efimochkin¹, A. A. Khudnev¹

THE RESEARCH OF A SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF Mo–W POWDER ALLOYS OBTAINED BY SPS

The relationship between specific electrical conductivity of Mo–W powder alloys obtained by SPS and tungsten content and process parameters was studied in this work. The specific electrical conductivity's values for the alloy with 20% (wt) tungsten are in the range between $7,10 \cdot 10^{-8}$ and $9,04 \cdot 10^{-8}$ Ohm·m depending on the sintering temperature while with the increase of tungsten content till 30% (wt) the values of the specific electrical conductivity are increasing too and are within the range of $7,83 \cdot 10^{-8}$ to $10,60 \cdot 10^{-8}$ Ohm·m. A porosity alloys phases content and a grain size were determined as having the most impact on a specific electrical conductivity values. The evaluation of the main factors' influence on a specific electrical conductivity values was carried out.

Keywords: refractory metals, molybdenum and tungsten alloys, specific electrical conductivity, powder metallurgy, spark plasma sintering.

¹Федеральное 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

В настоящее время одним из приоритетных направлений развития материаловедения является разработка конструкционных материалов с повышенной температурой эксплуатации [1–3], в связи с чем особый интерес представляет исследование сплавов на основе тугоплавких металлов. Молибден, являясь одним из основных тугоплавких металлов, обладает уникальным набором свойств и имеет множество применений в различных отраслях промышленности [4, 5]. В частности, благодаря высокой температуре

плавания, исключительным электрическим и механическим свойствам, данный металл широко используется для изготовления различных деталей высокотемпературных печей, в том числе и нагревательных элементов.

В общем случае максимальная рабочая температура нагревателей определяется, прежде всего, точкой плавления металла, из которого они изготовлены, его прочностью при высоких температурах и рядом других свойств. Молибден, помимо высокой температуры плавления, имеет преимущество перед другими материалами для нагревательных элементов вследствие большой жаропрочности, а также высокой допустимой удельной нагрузки, что повышает экономичность печей. Сюда же можно отнести и сильную зависимость сопротивления молибденовых нагревателей от температуры, что сглаживает колебания напряжений и связанные с ними изменения температуры [6].

Следует отметить, что химические свойства молибдена, в частности высокие скорости окисления и улетучивания соединения MoO_3 при высоких температурах [7], допускают его применение в качестве нагревателей лишь в вакуумных печах и печах с защитной атмосферой, предотвращающей окисление. Однако при соблюдении достаточной чистоты атмосферы молибден обладает отличным сопротивлением высокотемпературной коррозии, что также является преимуществом молибденовых нагревателей [8].

Улучшение характеристик нагревателей из молибдена связано, прежде всего, с увеличением максимальной температуры эксплуатации. С точки зрения материаловедения данная цель достигается при помощи соответствующего легирования. Согласно работе [9], повышение жаропрочности молибдена при температурах выше $(0,6-0,7)T_{\text{пл}}$ возможно при таком легировании, которое приводит к увеличению сил межатомной связи в кристаллической решетке металла. Для легирования молибдена с этой целью из всех химических элементов наиболее подходящим является вольфрам. Введение в молибден вольфрама способствует упрочнению сплава как при комнатной, так и при повышенных температурах, в том числе и за счет увеличения температуры плавления материала [10]. Кроме того, по данным работы [9], легирование вольфрамом до 30% (по массе) также не приводит к снижению деформируемости сплава, что характерно при легировании большинством других элементов.

В научно-технической литературе достаточно освещены свойства сплавов системы Mo–W, полученных традиционными методами порошковой металлургии и литья. Однако в связи с развитием технологий возникает необходимость в исследовании свойств изделий, полученных при помощи новейших методов металлургии, например по технологии искрового плазменного спекания.

Искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering – SPS) – инновационный способ компактирования порошков, основанный на применении одноосного сжатия при одновременном прямом пропускании импульсного электрического тока через обрабатываемый материал. Основное преимущество данной технологии заключается в первую очередь в значительном увеличении скорости нагрева порошка – вплоть до $1000^\circ\text{C}/\text{мин}$ и более [11]. Это, в свою очередь, приводит к существенному сокращению продолжительности спекания, что позволяет предотвратить рост зерен в изделии.

Вместе с тем в настоящее время остается малоизученным вопрос о том, как это сказывается на протекании диффузионных процессов в случае спекания многокомпонентных сплавов. Так, оптимально подобранный с точки зрения пористости и размера зерен режим может оказаться непригодным, например, для получения структуры твердого раствора в результате диффузии при спекании соответствующей смеси, состоящей из двух и более компонентов. Как следствие, свойства изделий, полученных методом искрового плазменного спекания, могут значительно отличаться от свойств изделий того же химического состава, но полученных традиционными методами порошковой металлургии.

Поскольку сплав молибдена с вольфрамом может применяться в качестве материала нагревателей, особого внимания заслуживает определение такой важной характеристики всех проводников, как удельное электрическое сопротивление. В связи с этим целью данной работы является исследование зависимости удельного электрического сопротивления при комнатной температуре порошковых материалов системы Mo–W, полученных методом искрового плазменного спекания, от содержания вольфрама и технологических режимов получения сплавов.

Материалы и методы

В данной работе исследованы сплавы молибдена с добавкой 20 и 30% (по массе) вольфрама. В качестве исходных материалов использовали порошки молибдена (ТУ48-16-69–80) и вольфрама (ТУ48-22-143–2000). Данные порошки смешивали с шарами из нержавеющей стали с соотношением массы шаров к массе порошка 1:1 на валковой мельнице с частотой вращения барабана 85 об/мин в течение 40 ч. Из полученных шихт на установке искрового плазменного спекания KCF FCT H-HP D 25 были сформированы цилиндрические заготовки круглого сечения с диаметром 70 мм. В табл. 1 представлены состав и параметры спекания исследуемых материалов. Для всех режимов спекания скорость нагрева составила до 60°C/мин, давление 50 МПа, время выдержки при заданной температуре находилось в диапазоне от 0 до 40 мин. Из полученных заготовок изготавливали образцы для измерения удельного электрического сопротивления. Данные образцы представляли собой цилиндры квадратного сечения размером 3,3×3,3 мм и длиной 60 мм. С целью уменьшения отклонения от прямолинейности образцы подвергали плоскому шлифованию.

Таблица 1

Состав и параметры спекания исследуемых материалов в вакууме

Условное название сплава	Содержание, % (по массе)		Температура спекания, °С
	W	Mo	
MB20-1400	20	80	1400
MB20-1600			1600
MB20-1800			1800
MB30-1400	30	70	1400
MB30-1600			1600
MB30-1800			1800

Определение плотности образцов для измерения удельного электрического сопротивления проводили по ГОСТ 20018–74. В качестве жидкости для взвешивания применяли водно-спиртовой раствор, плотность которого для повышения достоверности результатов измеряли во время проведения исследования. Измерение удельного электрического сопротивления при комнатной температуре проводили в соответствии с ГОСТ 23776–79. Исследование микроструктуры образцов проводили после травления реактивом Мураками на универсальном оптическом микроскопе Olympus BX51 в отраженном свете с использованием камеры DP73 и на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8010 с использованием приставки энергодисперсионного спектрометра.

Результаты и обсуждение

Результаты измерения удельного электрического сопротивления (ρ) образцов при комнатной температуре представлены в табл. 2.

Видно, что для обоих составов значение удельного электрического сопротивления снижается с увеличением температуры спекания. Как известно, удельное электрическое сопротивление является структурно-чувствительной характеристикой. На его

величину большое влияние оказывают различные структурные дефекты, поскольку, являясь нарушениями периодичности решетки, они уменьшают длину свободного пробега электронов. С увеличением температуры спекания уменьшается количество различных дефектов, в первую очередь пор. Значения пористости (Π) материалов, подсчитанные в результате измерения плотности образцов, представлены в табл. 3.

Таблица 2

Удельное электрическое сопротивление образцов

Сплав	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8$, Ом·м
МВ20-1400	9,04
МВ20-1600	8,51
МВ20-1800	7,10
МВ30-1400	10,60
МВ30-1600	9,46
МВ30-1800	7,83

Таблица 3

Пористость образцов

Сплав	Плотность, г/см ³	Π , %
МВ20-1400	10,31	8,58
МВ20-1600	10,84	3,90
МВ20-1800	11,16	1,05
МВ30-1400	10,77	9,49
МВ30-1600	11,28	5,14
МВ30-1800	11,72	1,44

Для наглядности на рис. 1 представлен график зависимости удельного электрического сопротивления от пористости. Видно, что с увеличением пористости материала удельное электрическое сопротивление порошковых сплавов системы Мо–W также возрастает. Для установления вклада уменьшения объема пор в изменение удельного электрического сопротивления с увеличением температуры спекания можно воспользоваться формулой для расчета теоретической удельной электропроводности сплава σ (т. е. величины, обратной удельному электрическому сопротивлению $\sigma=1/\rho$), содержащего не соединяющиеся между собой поры [12]:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{3\Pi}{2 + \Pi} \right), \quad (1)$$

где σ_0 – удельная электропроводность беспористого материала; Π – доля объемной пористости.

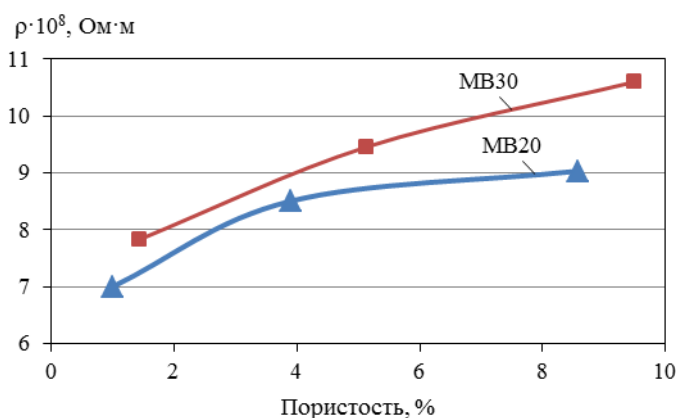


Рис. 1. Влияние пористости порошковых материалов системы Мо–W, полученных электроискровым плазменным спеканием, на величину удельного электрического сопротивления

Для определения удельной электропроводности беспористого материала (σ_0) системы Mo–W использовали данные, представленные в работе [6], о свойствах сплавов «молибден–вольфрам», имеющих значение плотности, равное теоретической плотности (табл. 4).

Таблица 4

Состав и свойства сплавов системы «молибден–вольфрам» [6]

Состав, % (атомн.)		Плотность, г/см ³	Удельное электрическое сопротивление при 20°C, Ом·мм ² /м
Mo	W		
100	0	10,2	0,048
90	10	11,2	0,067
80	20	12,1	0,076
72,5	27,5	12,8	0,083
51	49	14,8	0,090
20	80	17,5	0,080
0	100	19,3	0,055

Методом аппроксимации данных, представленных в табл. 4, получены значения свойств для беспористых сплавов MB20 и MB30 (табл. 5).

Таблица 5

Ожидаемые свойства беспористых материалов

Сплав	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8$, Ом·м	Удельная электропроводность $\sigma_0 \cdot 10^{-8}$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
MB20	6,85	0,146
MB30	7,46	0,134

Для получения расчетных значений удельной электропроводности ($\sigma_{\text{расч}}$) и удельного электрического сопротивления ($\rho_{\text{расч}}$) для всех сплавов в зависимости от их пористости (Π) использовали формулу (1). Определена также относительная разница между расчетными и реальными значениями удельного электрического сопротивления $\Delta\rho$ (табл. 6).

Таблица 6

Расчетное удельное электрическое сопротивление сплавов

Сплав	Π , %	$\sigma_{\text{расч}} \cdot 10^{-8}$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	$\rho_{\text{расч}} \cdot 10^8$, Ом·м	$\Delta\rho$, %
MB20-1400	8,58	0,128	7,81	13,6
MB20-1600	3,9	0,138	7,26	14,6
MB20-1800	1,05	0,144	6,95	2,1
MB30-1400	9,49	0,116	8,63	18,6
MB30-1600	5,14	0,124	8,06	14,8
MB30-1800	1,44	0,131	7,62	2,7

Как следует из данных табл. 6, удельное электрическое сопротивление у сплавов MB20 и MB30, спеченных при температуре 1800°C, близко к расчетным значениям. При температурах спекания <1800°C отклонение реальных значений удельного электрического сопротивления от расчетных возрастает до 18,6%. Следовательно, увеличенное значение удельного электрического сопротивления данных сплавов, вероятно, связано не только с наличием пор, но и с другими структурными факторами. Для их идентификации проведен микроструктурный анализ, результаты которого на примере сплава MB20 представлены на рис. 2.

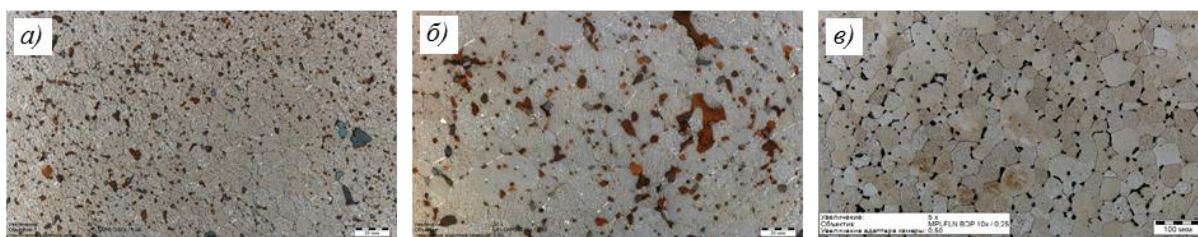


Рис. 2. Характерная микроструктура сплавов MB20-1400 (а), MB20-1600 (б) и MB20-1800 (в)

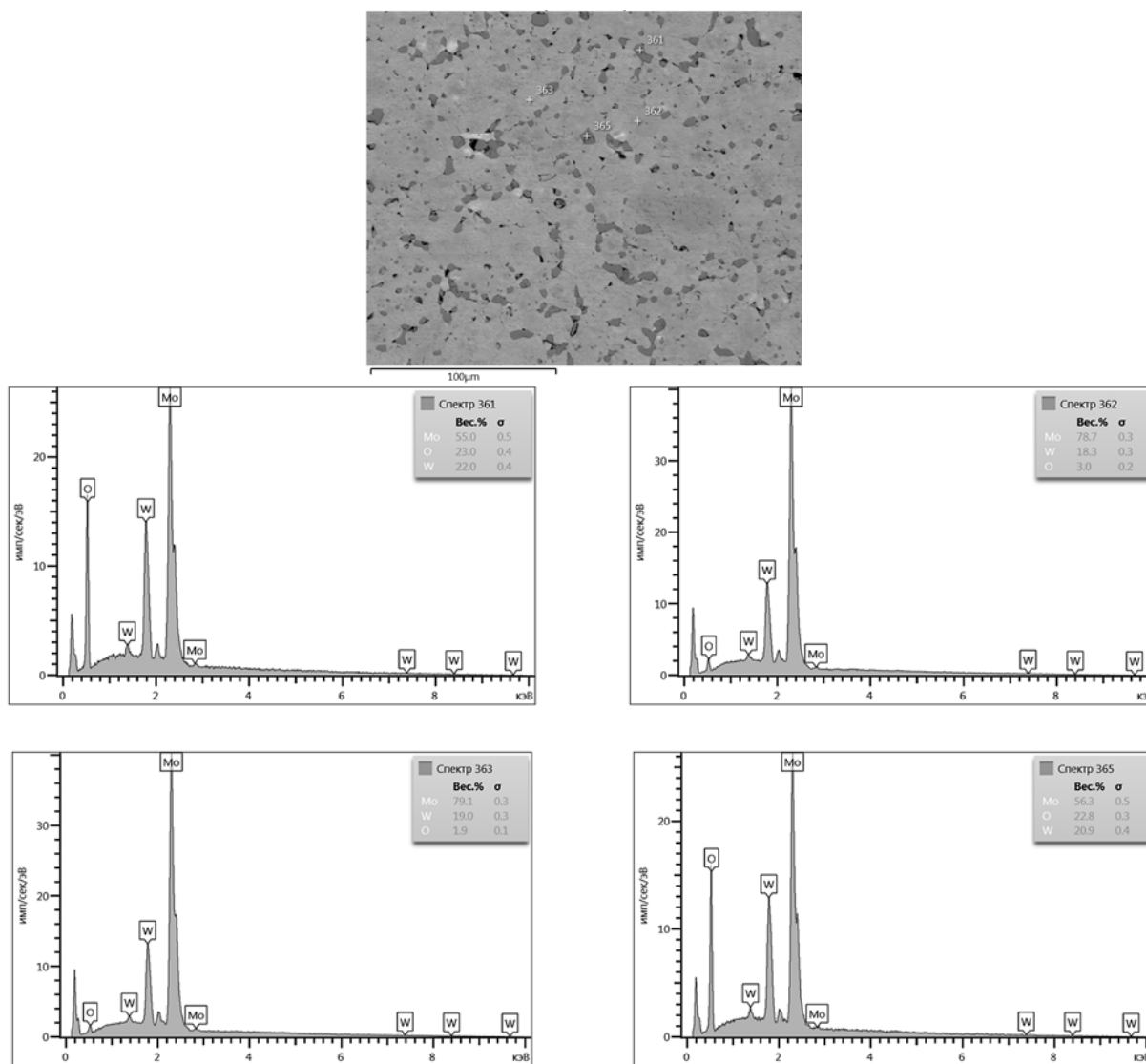


Рис. 3. Результаты энергодисперсионного анализа сплава MB20-1600

Видно, что структура сплава состоит из основной фазы с многочисленными относительно мелкими включениями второй фазы. Элементный анализ, проведенный на растровом микроскопе при помощи приставки энергодисперсионного спектрометра (рис. 3), показал, что данные включения являются оксидами, а основная фаза состоит из молибдена и вольфрама и, вероятно, является их твердым раствором (поскольку, согласно работе [9], система Mo–W представляет собой непрерывный ряд твердых растворов). Концентрация кислорода в спеченных заготовках оказалась выше, чем

в исходных порошках. Вероятно, некоторое окисление порошков могло произойти в процессе приготовления шихты, так как смешение осуществлялось без защитной атмосферы, а использование шаров могло благоприятствовать активации поверхности порошинок. Наличием оксидов можно объяснить незначительное увеличение значения удельного электрического сопротивления сплавов MB20-1800 и MB30-1800 по сравнению с теоретическими значениями (табл. 6). При более низких температурах спекания возрастание разницы между расчетными и реальными значениями может быть связано с меньшей площадью межчастичных контактов, о чем свидетельствует, например, изменение размера зерен фаз [13].

В табл. 7 представлены средние размеры зерен фаз сплавов, определенные в результате анализа изображений, полученных в ходе металлографического исследования образцов.

Таблица 7

Сплав	Средний размер зерна, мкм	
	основной фазы	оксидов
MB20-1400	10,72	3,86
MB20-1600	20,55	7,30
MB20-1800	46,55	10,19
MB30-1400	13,99	4,11
MB30-1600	37,54	6,51
MB30-1800	77,31	8,84

С увеличением температуры спекания материалов с 1400 до 1800°C средний размер зерна основной фазы сплава с 20% (по массе) вольфрама увеличивается с 10,72 до 46,55 мкм, а сплава с 30% (по массе) – с 13,99 до 77,31 мкм. Размер зерен оксидных включений также увеличивается с 3,86 до 10,19 мкм – для сплава с 20% (по массе) вольфрама и с 4,11 до 8,84 мкм – для сплава с 30% (по массе) вольфрама. С уменьшением размера зерен увеличивается протяженность их границ; границы зерен, являясь дефектами кристаллического строения, уменьшают электропроводность материала.

Следует отметить также, что из анализа данных табл. 2 и рис. 1 видно, что удельное электрическое сопротивление сплава MB20 всегда меньше удельного электрического сопротивления сплава MB30 при одинаковых температурах спекания и пористости. Данная закономерность еще раз подтверждает предположение о том, что основная фаза полученных сплавов представляет собой твердый раствор вольфрама в молибдене, поскольку, согласно работе [14], образование твердого раствора должно приводить к увеличению удельного электрического сопротивления вплоть до максимального его значения при равном 50% (атомн.) содержании элементов в сплаве. Полученные результаты хорошо согласуются с положениями, выдвинутыми в работе [14], так как удельное электрическое сопротивление сплава MB20 всегда меньше удельного электрического сопротивления сплава MB30.

Кроме того, исходя из данных табл. 6, можно сделать вывод, что из исследованных режимов компактирования сплавов только нагрев до 1800°C позволяет получить наиболее приемлемую структуру, содержащую наименьшее количество источников искажений решетки, т. е. всех видов дефектов и дисперсных включений оксидов. С учетом того, что прочностные свойства у сплава с 30% (по массе) вольфрама выше, чем у сплава с 20% (по массе) вольфрама [15], то в качестве материала нагревателя наиболее целесообразно использовать сплав MB30-1800.

Заключения

1. Значения удельного электрического сопротивления для сплава, содержащего 20% (по массе) вольфрама, в зависимости от температуры спекания находятся в диапазоне от $7,10 \cdot 10^{-8}$ до $9,04 \cdot 10^{-8}$ Ом·м; для сплава с 30% (по массе) вольфрама эти значения изменяются от $7,83 \cdot 10^{-8}$ до $10,60 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

2. С увеличением температуры спекания удельное электрическое сопротивление сплавов возрастает вплоть до максимальных значений при температуре спекания 1800°C.

3. Значения удельного электрического сопротивления сплава, содержащего 20% (по массе) вольфрама, всегда меньше аналогичных значений для сплава с 30% (по массе) вольфрама при одинаковых температуре спекания и пористости, что объясняется образованием твердого раствора, удельное электрическое сопротивление которого возрастает с увеличением содержания вольфрама.

4. Установлено, что при всех температурах спекания значения удельного электрического сопротивления коррелируют с пористостью, однако при температурах спекания 1400 и 1600°C на данную характеристику большое влияние оказывают и другие структурные факторы, такие как, например, размер зерен фаз и количество оксидных включений.

5. Показано, что увеличение размеров зерен как основной фазы, так и оксидных включений, приводит к уменьшению значения удельного электрического сопротивления сплавов, что связано с уменьшением протяженности границ зерен, являющихся дефектами кристаллического строения и уменьшающих длину свободного пробега электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N., Svetlov I.L., Neiman A.V., Min P.G., Karachevtsev F.N., Karpov M.I. High-temperature composites based on the Nb–Si system reinforced with niobium silicides // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Vol. 8. No. 4. P. 609–617.
3. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
4. Оспенникова О.Г., Подъячев В.Н., Столянков Ю.В. Тугоплавкие сплавы для новой техники // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №10 (46). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5.
5. Кучер А.М. Технология металлов. Л.: Машиностроение, 1987. 214 с.
6. Агте К., Вацек И. Вольфрам и молибден. Л.: Энергия, 1964. 455 с.

7. 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: 11.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-12-17.
8. Самодурова М.Н., Барков Л.А., Иванов В.А. Металлургия и технология порошкового молибдена: учеб. пособие. Челябинск: ЮУрГУ, 2014. 186 с.
9. Моргунова Н.Н., Клыпин Б.А., Бояршинов В.А. и др. Сплавы молибдена. М.: Metallurgia, 1975. 392 с.
10. Свойства и применение металлов и сплавов для электровакуумных приборов: справочное пособие / под общ. ред. Р.А. Нилендера. М.: Энергия, 1973. 336 с.
11. Торресильяс Сан Миллан Р., Пинарготе Солис Н.В., Окунькова А.А., Перетягин П.Ю. Основы процесса искрового плазменного спекания нанопорошков. М.: Техносфера, 2014. 96 с.
12. Ермаков С.С. Физика металлов и дефекты кристаллического строения: учеб. пособие. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1989. 280 с.
13. Севостьянова И.Н., Анисимов В.Ж., Гнусов С.Ф., Кульков С.Н. Физико-механические свойства пористых композитов на основе карбида титана // Физическая мезомеханика. 2004. Ч. 2. №7. Спецвыпуск. С. 89–92.
14. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Metallurgia, 1980. 318 с.
15. Батиенков Р.В., Ефимочкин И.Ю., Осин И.В., Худнев А.А. Исследование механических свойств порошковых материалов системы Mo–W, полученных электроискровым плазменным спеканием // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №2 (74). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-68-76.