

УДК 541.124.16

## Механохимическая активация и спекание вольфрама и его смесей с медью и никелем

А. Н. СТРЕЛЕЦКИЙ<sup>1</sup>, В. К. ПОРТНОЙ<sup>2</sup>, А. В. ЛЕОНОВ<sup>2</sup>, А. Б. БОРУНОВА<sup>1</sup>, П. Ф. ПШЕЧЕНКОВ<sup>3</sup>,  
И. О. ЛЕЙПУНСКИЙ<sup>3</sup>, Н. Г. БЕРЕЗКИНА<sup>3</sup>, П. Ю. БУТЯГИН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва 117977 (Россия)

E-mail: str@center.chph.ras.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
Воробьевы горы, Москва, 119899 (Россия)

<sup>3</sup>Институт энергетических проблем химической физики РАН,  
Ленинский проспект, 38, Москва 117829 (Россия)

### Аннотация

Рассмотрены процессы дефектообразования и активации спекания при механохимической обработке порошка вольфрама и его смесей с медью и никелем. Механохимическая активация в высокоэнергонапряженных мельницах сопровождается уменьшением размеров областей когерентного рассеивания (до 10 нм), накоплением микродеформаций (до 0.2–0.3 %) и увеличением параметра решетки вольфрама, а также глубоким перемешиванием компонентов. Кроме того, система загрязняется примесями железа. Проанализированы химические превращения при отжиге образцов с различной дозой механической обработки. Использование механохимической активации позволило получить хорошо спеченные W/Ni/Cu сплавы при отжиге в отсутствие водорода (плотность до 16 г/см<sup>3</sup> и твердость по Виккерсу до 550 кг/мм<sup>2</sup>). Установлены оптимальная доза механохимической активации (10–15 кДж/г) и режим прессования порошков. Выявлено влияние примесей железа на твердость спеченных таблеток.

### ВВЕДЕНИЕ

Механическая обработка порошков в механохимических реакторах сопровождается образованием дефектов различного типа, что активирует подвижность элементов структуры при отжигах и позволяет в ряде случаев значительно снизить температуру спекания или улучшить свойства спеков [1, 2].

Настоящая работа посвящена исследованию возможностей активации процессов спекания системы W/Ni/Cu в результате механической обработки в энергонапряженных мельницах.

В литературе приведены первые данные о механической активации системы W/Ni (например, [3, 4]), W/Cu [5], а также исследованы процессы спекания смеси W/Cu [6–8] после ее механической обработки. Нами проведено систематическое исследование всех трех

стадий формирования трехкомпонентного материала (механическая активация, прессование и спекание) и установлены оптимальные условия его получения. Кроме того, проверена возможность спекания активированных материалов в отсутствие водорода (обычно спекание сплавов на основе вольфрама проводят в атмосфере водорода).

Опыты проведены как с чистым W, так и с его смесями с Cu и Ni. Идея введения меди в систему заключается в том, что наличие прослойки из легкоплавкого соединения (температура плавления меди 1057 °С), не растворяющегося в вольфраме, облегчает подвижность вольфрама при температурах 1100–1200 °С. Добавка никеля обусловлена тем, что, с одной стороны, этот металл способствует активации спекания вольфрама [9], с другой – он растворяется в вольфраме и образует неограниченные твердые растворы с медью.

Можно полагать, что никель будет обеспечивать “связь” между фазами вольфрама и меди.

Добавки сравнительно легких меди и никеля к тяжелому вольфраму уменьшают абсолютную плотность композита. Поэтому выбирали оптимальную концентрацию этих добавок для достижения максимально возможной плотности и облегчения спекания.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механическую активацию порошков проводили в атмосфере аргона в планетарных или вибрационной мельницах с энергонапряженностью ( $I$ ) от 2.5 до 6.5 Вт/г. Дозу  $D$  (кДж/г) механической обработки определяли по соотношению  $D = It$ , где  $t$  – продолжительность механической обработки. После механической обработки порошки прессовали в таблетки на воздухе и спекали при 1200 °С в вакууме.

Для исследования механически активированных порошков и спеченных таблеток использовали методы рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Дифрактограммы регистрировали на приборе ДРОН-3 (медный анод) с пошаговым сканированием. Анализировали уширение дифракционных линий 110 и 220 вольфрама. Расчет размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) и микродеформаций проводили по программам OUTSET и PROFILE [10]. Электронно-микроскопические исследования спеченных и полированных таблеток проводили на приборе SAMEBAХ MBX-1M в режимах регистрации поглощенных (AE) и обратно рассеянных (BSE) электронов, а также характеристического излучения W, Cu, Ni и Fe. Контраст изображения в режимах AE и BSE формируется как рельефом, так и химическим составом поверхности. Чем выше атомный номер элемента, тем светлее изображение. В режиме регистрации характеристического излучения элемента плотность белых точек на изображениях пропорциональна концентрации данного элемента. Концентрацию различных элементов в образце, в частности железа, рассчитывали из интегральной интенсивности

характеристического излучения данного элемента, отнесенной к интенсивности эталона (чистого элемента).

Кроме того, измеряли плотность, пористость и твердость по Виккерсу спеченных таблеток на основе вольфрама. Плотность определяли методом Архимеда по взвешиванию на воздухе и в жидкости (диэтилфталат). Сквозную и поверхностную пористость исследовали методом аммиачного отклика (DAR) [11]. Водно-спиртовой раствор аммиака наносили на одну из сторон образца. Аммиак скапливался в поверхностных порах, а также при наличии сквозных пор диффундировал к противоположной стороне таблетки. После испарения аммиака с бездефектной поверхности обе стороны образца приводили в контакт с индикаторной бумагой, которая визуализировала наличие аммиака. Изменение цвета индикаторной бумаги со стороны нанесения аммиака свидетельствовало о наличии поверхностных пор, а с противоположной – сквозных пор. Твердость измеряли прибором ИТ-5010 при нагружении 4-сторонней пирамидой. Нагрузка – 5 кг, выдержка – 30 с. Размеры отпечатков анализировали оптическим методом. Результаты усредняли по десяти измерениями. Твердость рассчитывали в соответствии с [12].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Механохимическая активация*

Механической обработке подвергали различные системы на основе вольфрама (W, W/Cu, W/Cu/Ni, см. табл. 1). На рис. 1 приведены дифрактограммы системы  $W_{80}Cu_{20}$  после различной дозы механической обработки. Видно, что происходит уширение линий вольфрама и меди, а при дозах выше 36 кДж/г в спектрах появляются линии фазы железа. При очень высоких дозах механической обработки в образце появляется некоторое количество рентгеноаморфной фазы. На основе анализа уширений линий рассчитаны размеры ОКР и микродеформации вольфрама. Видно, что размеры ОКР вольфрама (рис. 2, а) уменьшаются до 10–15 нм, причем предельное значение достигается уже при дозе около 10–

ТАБЛИЦА 1

Свойства таблеток, спеченных при 1200 °С из механически активированных порошков разного состава

Номер таблетки	Исходный состав	$D$ , кДж/г	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho/\rho_0$ , %	Массовая доля Fe, %	Фазовый состав	$H_V$ , кг/мм <sup>2</sup>
1	W <sub>80</sub> Cu <sub>20</sub>	15	12.69	75	4.12	W, Cu, FeWO <sub>4</sub> , Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub>	384±35
2		53	10.25	70	15.58	W, Cu, FeWO <sub>4</sub> , Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub>	346±13
3		90	9.18	66	21.83	W, Cu, FeWO <sub>4</sub> , Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub>	260±19
4	W	0	14.77	77	0	W	151±15
5		7	15.25	79	0.57	W	97±32
6		18.6	11.36	68	10.71	W, FeWO <sub>4</sub>	364±20
7	W <sub>80</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub>	7.9	14.92	85	1.47	W, Ni/Cu, FeWO <sub>4</sub>	228±28
8	W <sub>80</sub> Cu <sub>16</sub> Ni <sub>4</sub>	11.9	15.96	92	1.1	W, Ni/Cu	219±21
9	W <sub>93</sub> Cu <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub>	7.9	14.85	92–82	2.03	W, Ni/Cu, FeWO <sub>4</sub>	547±17
10	W <sub>80</sub> Cu <sub>16</sub> Ni <sub>4</sub>	7.9	15.65	92	0.49	W, Ni/Cu	224±17
11	W <sub>60</sub> Cu <sub>27</sub> Ni <sub>13</sub>	7.9	15.68	99	0.59	W, Ni/Cu	287±7

Примечание.  $D$  – доза механической обработки;  $\rho$  и  $\rho/\rho_0$  – абсолютная и относительная плотность таблеток;  $H_V$  – твердость по Виккерсу.

15 кДж/г, а микродеформации (см. рис. 2, б) достигают 0.2 % при дозах около 40 кДж/г и далее практически не изменяются. Параметр решетки вольфрама (см. рис. 2, в) вначале

уменьшается, а при дозах выше 50 кДж/г – постоянен.

Линии второго компонента – меди – также уширяются. Однако из-за их низкой интенсивности анализ формы линий невозможен.

В процессе механической обработки твердого вольфрама и смесей на его основе из-за износа шаров в системе появляется железо. Концентрация примесного железа (см. рис. 2, з) увеличивается пропорционально продолжительности механического воздействия и при дозе около 100 кДж/г его количество сравнивается с количеством исходного вольфрама (стехиометрия W<sub>45</sub>Cu<sub>10</sub>Fe<sub>45</sub>). Появляющееся в системе железо на начальной стадии механической обработки растворяется в вольфраме, приводя к уменьшению параметра решетки вольфрама. После формирования насыщенного твердого раствора W(Fe) с массовой долей Fe ~10 %, железо накапливается уже в виде отдельной фазы, поэтому при дозах выше 50 кДж/г параметр решетки вольфрама более не изменяется, а интенсивность линий железа увеличивается.

Механическая обработка W и трехкомпонентной смеси W/Cu/Ni также сопровождается уширением линий вольфрама и уменьшением параметра его решетки. Характер изменения размеров ОКР (см. рис. 2, а) и параметра решетки вольфрама (см. рис. 2, в) близок для различных активированных сис-

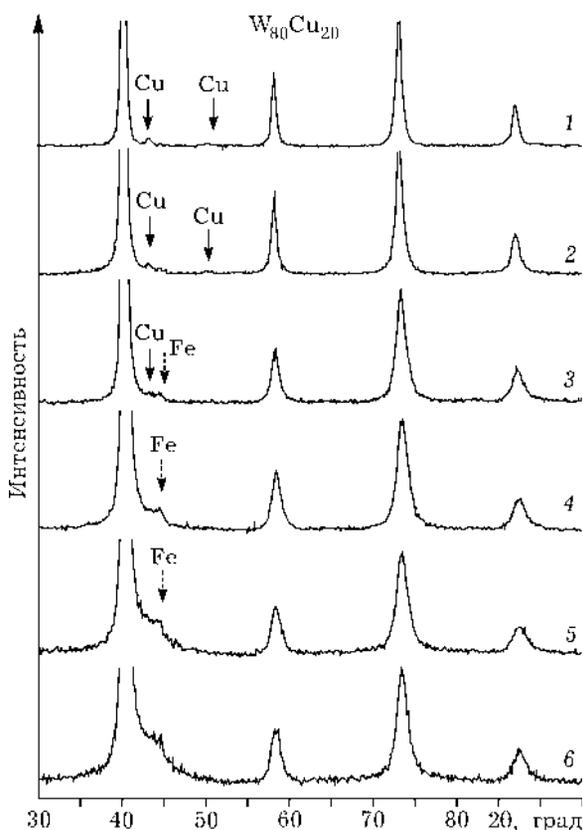


Рис. 1. Дифрактограммы W<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub> после механической обработки в атмосфере аргона с разной дозой  $D$ , кДж/г: 7.5 (1), 15 (2), 36 (3) 53 (4), 90 (5), 98 (6).

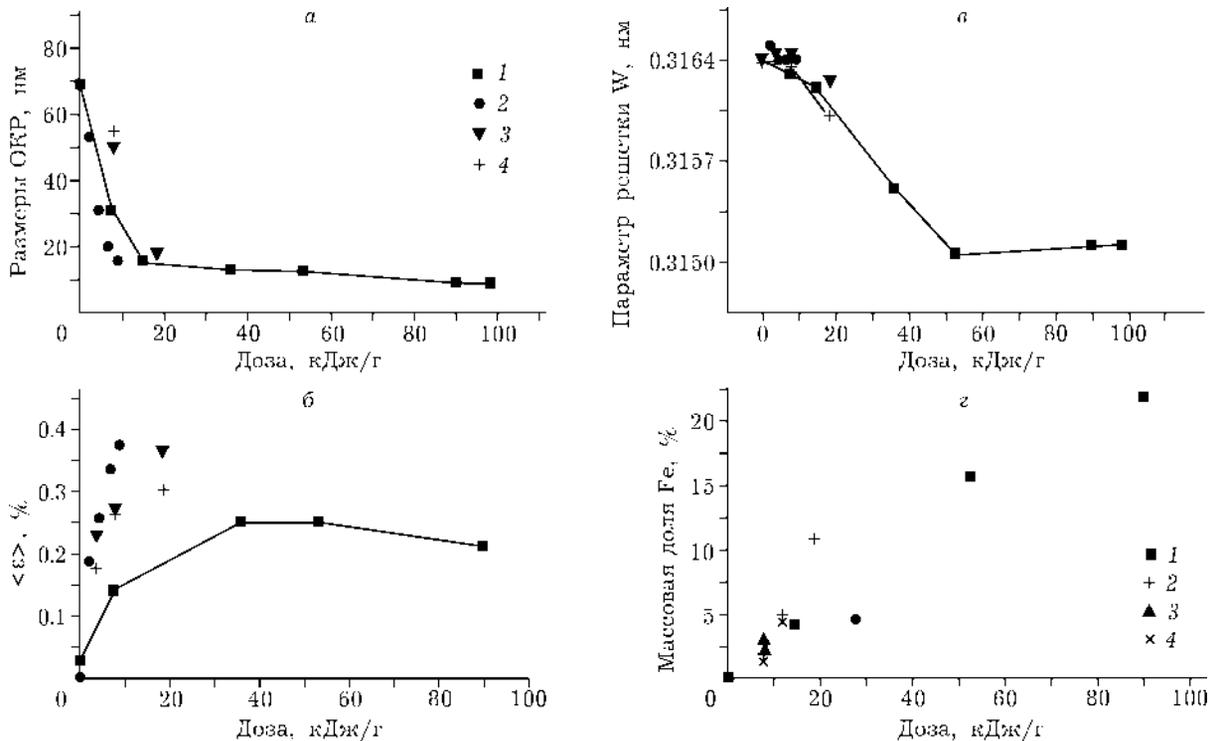


Рис. 2. Влияние механической обработки на размеры ОКР (а), микродеформацию (б), параметр решетки вольфрама (в) и содержание железа в смеси (z): а-в –  $W_{80}Cu_{20}$  (1), W, шары из WC (2), W, железные шары (3),  $W_{80}Cu_{10}Ni_{10}$  (4); z –  $W_{80}Cu_{20}$  (1),  $W_{100}$  (2),  $W_{80}Cu_{10}Ni_{10}$  (3),  $W_{80}Cu_{16}Ni_4$  (4).

тем (W, W/Cu, W/Cu/Ni). Скорость накопления железа максимальна при механической обработке чистого W и уменьшается при увеличении содержания меди и никеля в смеси (см. рис. 2, z). При механической обработке трехкомпонентной смеси W/Cu/Ni медь и никель образуют взаимный твердый раствор.

По данным электронной микроскопии, механически активированный порошок состоит из зерен со средним размером около 2–3 мкм, однако в нем присутствуют зерна с минимальным размером 0.2 мкм. Встречаются и более крупные агрегаты с размером до 20 мкм. Микроанализ показал равномерное распределение элементов. Так как вольфрам значительно тверже остальных элементов, то можно полагать, что все вольфрамовые зерна покрыты слоем меди и никеля.

Таким образом, механическая обработка смесей на основе вольфрама сопровождается накоплением дефектов в вольфраме и меди (меди/никеле), перемешиванием компонентов, по крайней мере на субмикронном уровне, и загрязнением системы железом.

### Термическая релаксация

При прогреве механически активированных смесей на основе вольфрама происходит целый ряд фазовых превращений. Дифрактограммы образца, активированного с максимальной дозой и содержащего максимальное количество железа ( $W_{80}Cu_{20}$ ,  $D = 90$  кДж/г,  $[Fe] = 21.8$  % по массе), после прогрева до различных температур представлены на рис. 3, а, а изменения фазового состава суммированы в табл. 2. Как видно из анализа данных, наиболее легко (до 700 °C) происходит образование оксидной фазы  $FeWO_4$ . В температурном диапазоне 700–1000 °C наблюдаются распад аморфной фазы и твердого раствора на основе вольфрама и образование метастабильной промежуточной фазы, которая была приписана фазе  $E9_3$ . В этом же температурном диапазоне заметно уменьшается ширина линий вольфрама, т. е. отжигаются микродеформации и увеличиваются размеры ОКР. Наконец, при температурах 1000–1200 °C фаза  $E9_3$  распадается с выделением меди и образованием фазы  $Fe_7W_6$ . Таким образом, в

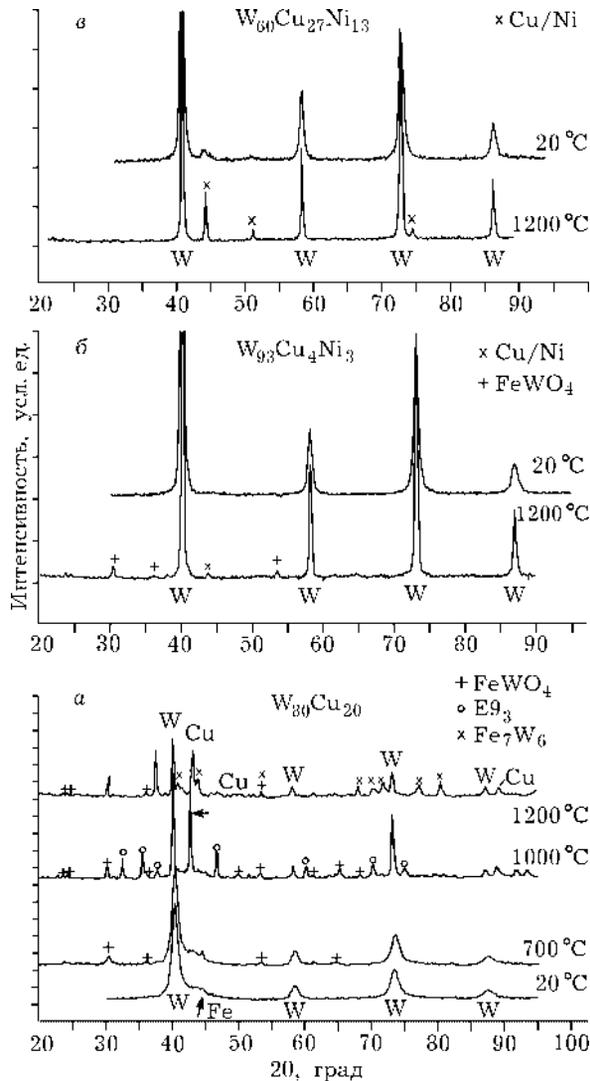


Рис. 3. Дифрактограммы W/Cu и W/Cu/ Ni после механической обработки и отжига.  $D$ , кДж/г: 7.9 (а, б) и 90 (в); массовая доля Fe, %: 21.8 (а), 2.03 (б) и 0.59 (в).

ТАБЛИЦА 2

Фазовый состав и параметр решетки вольфрама  $a(W)$  образцов W/Cu и W/Cu/Ni после механической обработки и отжига

$T$ , °C	$W_{80}Cu_{20}$ ( $D = 90$ кДж/г, [Fe] = 21.83 %)		$W_{93}Cu_4Ni_3$ ( $D = 7.9$ кДж/г, [Fe] = 2.03 %)		$W_{60}Cu_{27}Ni_{13}$ ( $D = 7.9$ кДж/г, [Fe] = 0.59 %)	
	Фазовый состав	$a(W)$ , нм	Фазовый состав	$a(W)$ , нм	Фазовый состав	$a(W)$ , нм
20	W, Fe, аморфная фаза	0.3151	W, Cu/Ni	0.3163	W, Cu/Ni	0.3163
700	W, Fe, аморфная фаза, FeWO <sub>4</sub>					
1000	W, FeWO <sub>4</sub> , E9 <sub>3</sub>					
1200	W, FeWO <sub>4</sub> , Cu, Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub>		W, Cu/Ni, FeWO <sub>4</sub>	0.3167	W, Cu/Ni	0.3167

Примечание. [Fe] – атомная доля примеси железа после механической обработки.

образцах с большим содержанием железа после отжига при 1200 °C наряду с вольфрамом и медью присутствуют две железосодержащие фазы (FeWO<sub>4</sub> и Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub>).

При массовой доле железа ниже 4–5 % в отожженных образцах присутствуют одна железосодержащая фаза FeWO<sub>4</sub>, а также W и Cu (или твердый раствор Cu/Ni) (см. рис. 3, б и табл. 1 и 2). Наконец, в образцах с массовой долей железа меньше 1.5 % железосодержащие фазы не образуются и образцы содержат две фазы – вольфрам и медь (твердый раствор медь/никель) (см. рис. 3, в и табл. 2). В обоих случаях параметр решетки вольфрама при отжиге возвращается к исходному значению. Можно полагать, что это связано с распадом твердого раствора железа в вольфраме.

Таким образом, двухфазная система вольфрам + медь (или твердый раствор медь-никель) при отжиге формируется только при малом содержании примесей железа. Если массовая доля железа превышает 1.5 %, то в системе дополнительно возникает оксидная фаза FeWO<sub>4</sub>. Можно ожидать, что наличие этой фазы будет влиять на спекаемость и механические свойства образцов. При высоком содержании железа в смеси происходят глубокие фазовые превращения, завершающиеся при температурах около 1200 °C; при низком содержании железа прогрев сопровождается распадом твердого раствора на основе вольфрама и отжигом дефектов (ОКР, микродеформации) в вольфраме.

### Выбор условий механической активации и прессования порошков

Можно полагать, что создание дефектной нанокристаллической структуры металлов и глубокое перемешивание компонентов, которое происходит при механической активации, будут способствовать облегчению спекания материала. В то же время загрязнение системы железом должно приводить к снижению плотности материала. Поэтому можно считать, что оптимальными являются дозы механической обработки около 10–15 кДж/г, когда при минимальном содержании железа дефектность уже достигает почти предельного уровня (см. рис. 2, а).

В первой серии экспериментов проверили плотность спеченных таблеток при высоких дозах механической обработки (система  $W_{80}Cu_{20}$ , таблетки 1–3, см. табл. 1). Как видно из табл. 1, по мере роста дозы (при дозах выше 15 кДж/г) плотность образцов понижается. Поэтому в дальнейших экспериментах образцы механически обрабатывали дозами 8–12 кДж/г.

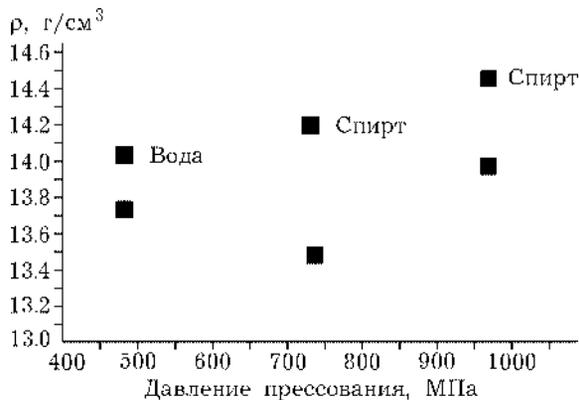
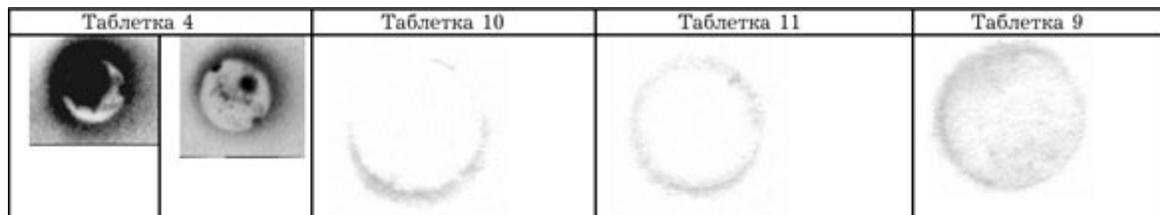


Рис. 4. Влияние давления прессования и поверхностно-активных добавок на плотность спеченных при 1200 °C таблеток  $W_{80}Cu_{10}Ni_{10}$  ( $D = 7.9$  кДж/г).

ТАБЛИЦА 3

Сквозная пористость различных таблеток



Примечание. Номера таблеток соответствуют указанным в табл. 1.

Для выбора оптимальных условий прессования проведена серия экспериментов с образцами из одной и той же партии шихты с одинаковым составом и дозой механической обработки.

На рис. 4 приведены результаты двух серий измерений, соответствующих прессованию шихты на воздухе и прессованию шихты, смоченной водой или спиртом. Как видно, в каждой группе плотность материала после спекания увеличивается с ростом давления от 485 до 970 МПа, а плотность при прессовании в активной среде систематически выше, чем на воздухе. Повышение давления до 1450 МПа приводит к растрескиванию прессовок после спекания. Поэтому оптимальное давление при прессовании шихты в условиях наших экспериментов находится в области 900–1100 МПа.

Таким образом, оптимальными условиями приготовления прессовок являются механическая обработка с дозой около 10 кДж/г и прессование при давлении около 900 МПа в присутствии поверхностно-активной среды.

### Свойства спеченных таблеток

**Плотность, пористость, структура.** Результаты испытаний различных образцов суммированы в табл. 1 и 3.

В табл. 1 представлены основные характеристики спеченных таблеток. В ней приведены состав композиции, доза механической обработки, количество привнесенного железа, фазовый состав спеченных таблеток, значения экспериментальной, теоретической и относительной плотности, а также твердости. В табл. 3 приведены выборочные данные по пористости таблеток, полученные методом проницаемости аммиака. Темные поля

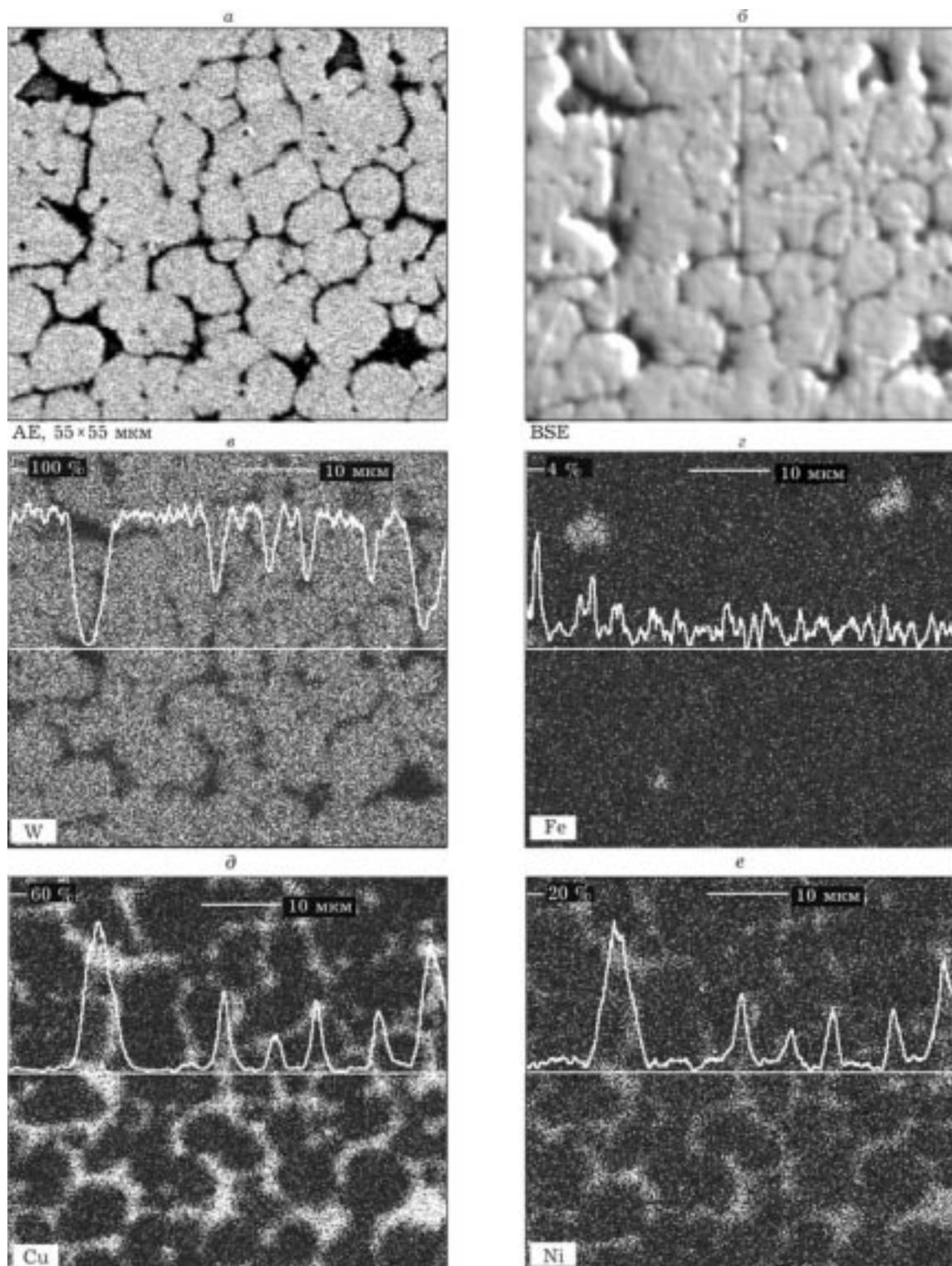


Рис. 5. Структура спеченной таблетки W/Cu/ Ni (№ 10, см. табл. 1) в поглощенных (а) и рассеянных (б) электронах и характеристическом излучении W (в), Fe (г), Cu (д) и Ni (е). Поле наблюдения одно и то же. На в-е нанесено также распределение интенсивности излучения данного элемента при сканировании вдоль линии, проходящей через центр рисунка. Нормировка интенсивности приведена в левом верхнем углу (массовая доля, %).

соответствуют высокой проницаемости аммиака, т. е. высокой пористости.

Контрольные эксперименты показали, что без использования метода механической активации невозможно получить достаточно хорошо спеченные образцы вольфрама при температурах около 1200 °С. Таблетка 4 приготовлена из исходного порошка вольфрама. Видно, что она характеризуется низкой плотностью и твердостью (см. табл. 1) и высокой пористостью (см. табл. 3). Неудачной оказалась попытка получить плотный образец при этой температуре, даже используя в качестве исходного материала исключительно высокодисперсный вольфрам с размерами частиц около 500 Å.

Механическая обработка вольфрама и его смесей с различными добавками позволяет значительно активировать процессы спекания и получать достаточно хорошо спеченные образцы при температурах 1200 °С. При механической обработке чистого вольфрама максимально загрязнение системы железом (таблетка 6, см. табл. 1) и образец характеризуется очень низкой плотностью. Наилучшие результаты были достигнуты для трехкомпонентных смесей W/Cu/Ni (таблетки 7–11, см. табл. 1 и 3). В этом случае удалось получить хорошо спеченные образцы с абсолютной плотностью 15–16 г/см<sup>3</sup> и относительной плотностью до 95–97 % от теоретической плотности соответствующих композиций.

На рис. 5 приведено изображение хорошо спеченной таблетки 10 в поглощенных и обратно рассеянных электронах, а также в характеристических лучах W, Fe, Cu и Ni. Все изображения получены с одного и того же поля наблюдения. Яркие точки на картинках распределения элементов (см. рис. 5, в–е) соответствуют наличию в данной точке этого элемента. На рис. 5, в–е нанесены также количественные данные о распределении элементов по линии, проведенной через центр поля наблюдения. Видно, что распределения меди и никеля повторяют друг друга, и эти металлы расположены там, где мало вольфрама.

Таким образом, типичная структура достаточно хорошо спеченных образцов состоит из зерен вольфрама размером 5–10 мкм, окруженных медными/никелевыми прослойками. Толщина прослоек зависит от количества меди

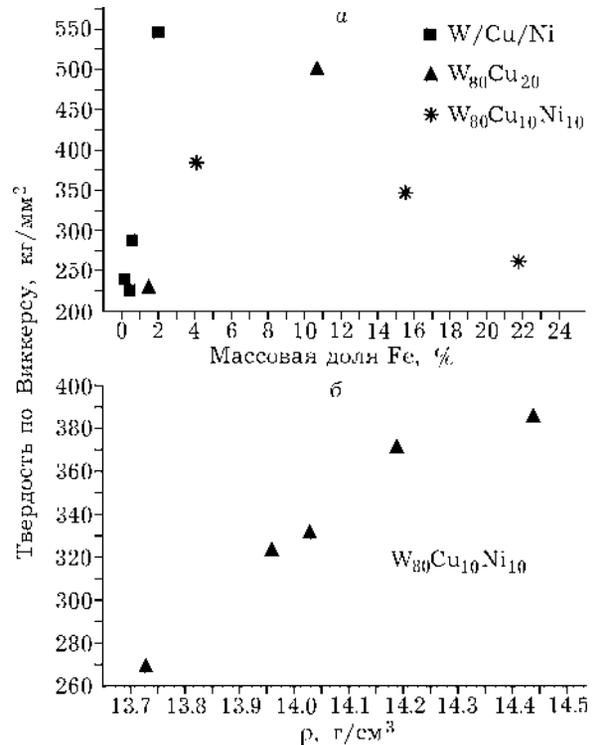


Рис. 6. Твердость по Виккерсу спеченных таблеток в зависимости от концентрации железа (а) и плотности таблеток (б) ( $D = 7.9$  кДж/г).

и никеля в системе. Результаты определения состава зерен и прослоек показали, что в медных/никелевых прослойках присутствует некоторое количество вольфрама, а в вольфрамовых зернах есть медь и никель. Наличие меди в вольфрамовых зернах может указывать на существование более мелких зерен вольфрама, покрытых тонким слоем меди и никеля.

Содержание железа в хорошо спеченных таблетках незначительно, оно в основном распределено более или менее равномерно, хотя иногда встречаются крупные частицы железа (см. рис. 5, г). Фазовый состав этой таблетки – W и твердый раствор медь/никель (см. рис. 3, в).

**Твердость.** Результаты измерений твердости по Виккерсу суммированы в табл. 1 и на рис. 6. Твердость исходного вольфрама, не подвергнутого механической обработке и спеченного при 1200 °С (таблетка 4 в табл. 1), составляет 150 кг/мм<sup>2</sup>, что соответствует литературным данным [12].

Рис. 6 иллюстрирует влияние содержания железа и плотности прессовок на твердость таблеток для трехкомпонентной системы W/Cu/Ni. На рис. 6, а представлена зависимость твердости от концентрации железа в

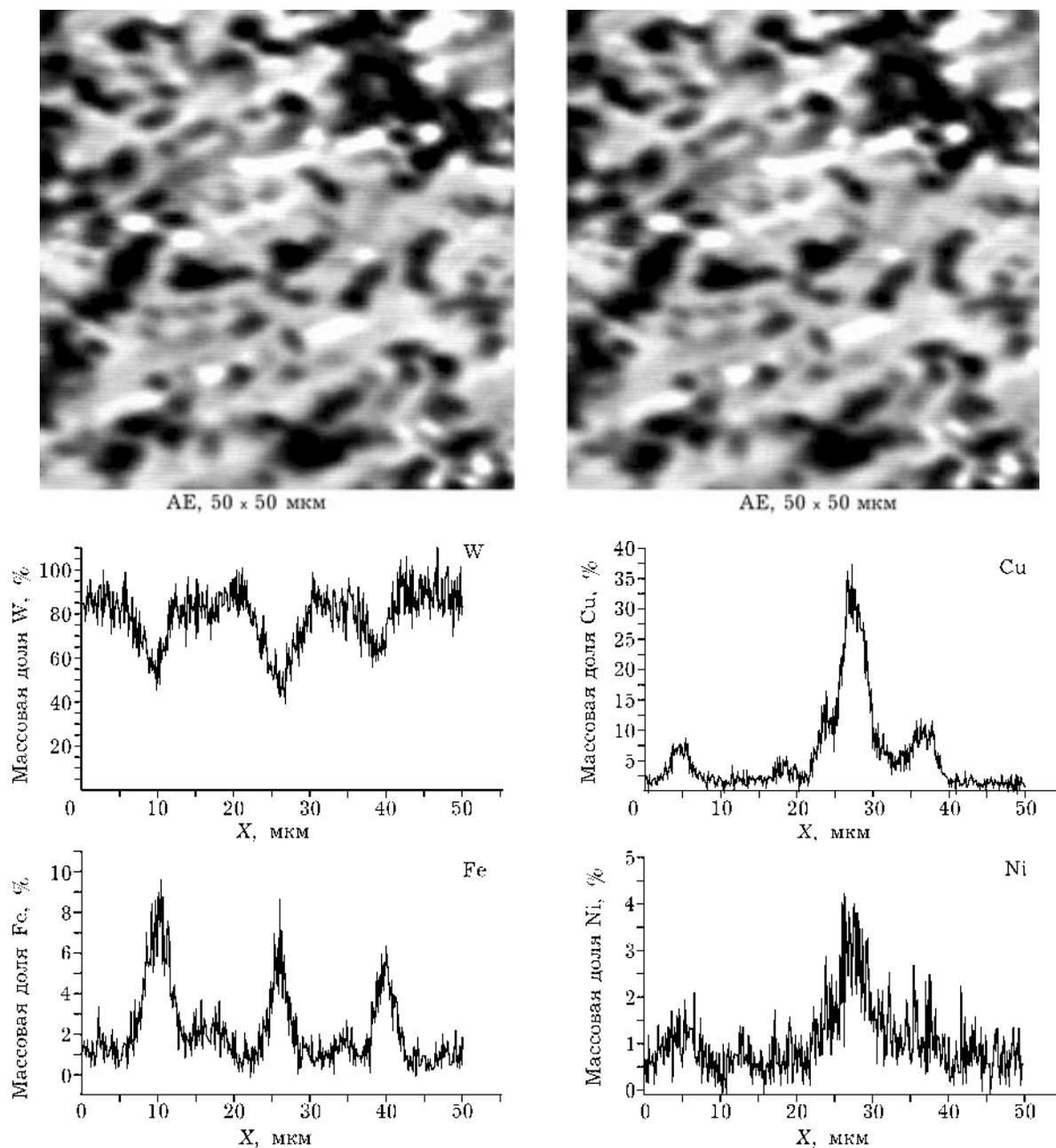


Рис. 7. Структура поверхности таблетки W/Cu/Ni с высокой твердостью (№ 9, см. табл. 1): изображение в электронном микроскопе и профили концентрации элементов по сечению через середину изображения.

образце. Видно, что при малых концентрациях железа твердость увеличивается с ростом [Fe], а при больших уменьшается. Максимальная твердость наблюдается у образцов с массовой долей железа от 3 до 10 %. Следует отметить, что максимальная твердость достигает  $500\text{--}550\text{ кг/мм}^2$ , что превышает литературные данные по плотности спеченного вольфрама более чем в три раза и заметно лучше, чем твердость литого вольфрама.

Результаты измерения твердости таблеток с одинаковым содержанием железа и фазовым составом, но различной плотностью из-за различных условий прессования приведены на рис. 6, б. Видно, что при одинаковом составе чем выше плотность материала, тем больше его твердость.

Пример структуры образца с высокой твердостью и достаточно высоким содержанием железа приведен на рис. 7. В этом случае в образце методом рентгеновской дифракции

зарегистрированы 3 фазы: W, Cu/Ni и  $\text{FeWO}_4$  (см. рис. 3, б). Железо распределено не равномерно, а преимущественно в областях размером около 5 мкм. Областям максимального содержания железа соответствуют области пониженной концентрации вольфрама, и можно полагать, что эти области состоят прежде всего из фазы  $\text{FeWO}_4$ . Детальный количественный анализ локального состава в областях с повышенным содержанием железа показал, что фаза  $\text{FeWO}_4$  в ряде случаев перемешана с фазой вольфрама, а в других случаях – с фазой медь/никель.

Таким образом, согласно полученным данным, на твердость материала оказывают влияние два фактора. Внесение в систему железа (при его массовой доле ниже ~5 %) и образование оксидной фазы  $\text{FeWO}_4$  способствуют увеличению твердости. Вторым фактором повышения твердости является рост плотности спеченных прессовок. Конкуренция этих двух факторов при увеличении массовой доли железа выше 10 % проявляется в снижении твердости образцов при очень высоких дозах механической обработки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование методов механической активации позволило получить при 1200 °С без присутствия водорода хорошо спеченные материалы двух типов: 1) с высокой плотностью ( $\rho = 15.5\text{--}16 \text{ г/см}^3$ ) и твердостью  $H_V = 220\text{--}280 \text{ кг/мм}^2$ ; 2) с высокой твердостью ( $H_V$  до  $550 \text{ кг/мм}^2$ ) и плотностью  $14.4\text{--}14.9 \text{ г/см}^3$ .

Физическая суть механической активации спекания этой системы заключается, по-видимому, в формировании гомогенной смеси мелкокристаллического дефектного вольфрама (с размерами зерен сотни ангстрем) и про-

слоек легкоплавящегося металла – меди. Прогрев системы выше температуры плавления меди приводит к возможности плотной упаковки мелких кристаллитов вольфрама в жидких прослойках расплавленной меди. Никель обуславливает “связь” между прослойками меди и матрицей вольфрама. Медь не взаимодействует с вольфрамом, а никель, с одной стороны, неограниченно растворяется в меди, с другой – хорошо растворяется в вольфраме, тем самым обеспечивая большую однородность системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01-03-32803) и Федеральной целевой программы “Интеграция”. Авторы благодарят также А. Н. Солонина за помощь при измерении твердости.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Г. Хайнике, Трибохимия, Мир, Москва, 1987, с. 582.
- 2 А. Н. Стрелецкий, В. И. Лапшин, И. В. Берестецкая и др., *Кинетика и катализ*, 30, 5 (1989) 1064.
- 3 А. О. Aning, Z. Wang, T. H. Courtney, *Acta metall. mater.*, 41, 1 (1993) 165.
- 4 Т. Г. Попова, П. Ю. Бутягин, А. Н. Стрелецкий, В. К. Портной, *Коллоид. журн.*, 59, 6 (1997) 795.
- 5 E. Gaffet, C. Louison, M. Harmelin, F. Faudot, *Mater. Sci. Eng.*, A134 (1991) 1380.
- 6 J. C. Kim, I. H. Moon, *Nanostruct. Mater.*, 10(2) (1998) 283.
- 7 I. H. Moon, E. P. Kim, G. Petzow, *Powder Metallurgy*, 41(1) (1998) 51.
- 8 J. C. Kim, S. S. Ryu, Y. D. Kim, I. H. Moon, *Scripta Materialia*, 39, 6 (1998) 669.
- 9 N. M. Hwang, Y. J. Park, D.-Y. Kim and D. Y. Yoon, *Ibid*, 42 (2000) 425.
- 10 Е. В. Шелехов, В сб. докл. Национальной конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов, Дубна, 1997, т. 3, с. 316.
- 11 N. G. Beriozkina, I. O. Leipunsky, V. J. Maklashevsky, Pat. 5795712 USA, 1998.
- 12 В. С. Золотаревский, Механические свойства металлов, Изд-во МИСиС, Москва, 1998, с. 400.