

УДК 620.762

*Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА<sup>1</sup>, д-р хим. наук, доц.*

*Л. Н. ДЬЯЧКОВА<sup>2</sup>, д-р техн. наук, проф.*

*А. Ф. ИЛЬЮЩЕНКО<sup>2</sup>, д-р техн. наук, проф., акад.*

*В. А. ОСИПОВ<sup>2</sup>*

*С. В. ВОСМЕРИКОВ<sup>1</sup>*

*Е. Т. ДЕВЯТКИНА<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск, Россия)

<sup>2</sup>Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа (Минск, Беларусь)

## **ПСЕВДОСПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПРЕКУРСОРОВ**

### **Аннотация**

Представлены результаты исследований процессов получения механокомпозитов W-Cu, W-Ni, W-Fe при размоле в вихревой мельнице и влияния режимов прессования и спекания на свойства псевдосплавов на их основе. Показано, что при механоактивации только в композициях W-Ni, W-Fe достигается равномерное распределение металлов в вольфрамовой матрице. Для улучшения прессуемости изучено влияние введения смазок при механоактивации и показано, что оптимальным является введение 0,3 % стеариновой кислоты. Плотность образцов из композиций W-Fe после спекания при 1250 °С практически не изменяется, при 1450 °С – уменьшается, композиции W-Ni при 1250 °С испытывают существенную усадку, а при 1450 °С усадка уменьшается. Прочность спеченных композиций из механоактивированных порошков на основе W зависит от режимов прессования и спекания.

### **Ключевые слова:**

псевдосплавы на основе вольфрама, механоактивация, металлические прекурсоры, прессуемость, плотность, прочность.

Для дефектоскопии материалов и изделий при антитеррористическом контроле и диагностике, а также в медицинской практике для лечения опухолей разработаны установки – бетатроны, которые в последнее время пользуются спросом и поставляются на промышленные предприятия и в медицинские учреждения. Бетатроны выгодно отличаются от других типов ускорителей электронов простотой, малой массой, удобством в эксплуатации и малыми затратами на изготовление [1]. Жесткие гамма-лучи, генерируемые бетатронами, имеют ряд важных свойств, выгодно отличающих их от излучения обычных рентгеновских трубок. Несмотря на растущий интерес к использованию бетатронов для дефектоскопии материалов и изделий для антитеррористического контроля и диагностики, а также в медицине и других областях, их внедрение в ряде случаев ограничивается необходимостью защиты окружающего пространства от ионного излучения, для чего применяется листовая свинец. Однако свинцовая защита очень громоздкая. Для ее замены используются материалы на основе вольфрама.

Сплавы вольфрама применяются для радиационной защиты, так как сочетают радиографическую плотность (более чем на 60 % плотнее свинца), обрабатываемость, хорошую коррозионную стойкость, высокую радиационную способность поглощения (лучше свинца) и высокую прочность. Они могут обеспечить такую же степень защиты, как свинец при существенно меньшем объеме, толщине щитов и контейнеров. Кроме того по сравнению со свинцом или обедненным ураном сплавы вольфрама являются нетоксичными.

Вольфрам – самый тугоплавкий металл (3421 °С), имеет одну из самых высоких среди металлов плотность (19,3 г/см<sup>3</sup>). Тугоплавкость, высокая плотность, а также пластичность, немагнитность и хорошая обрабатываемость обеспечивают вольфраму отличные радиационно-защитные, электрические свойства и широкое применение. Получение изделий из тугоплавких материалов является энергозатратным, поскольку применяется двухстадийное высокотемпературное спекание [2]. Для снижения температуры спекания в состав тугоплавкого материала вводят добавки металлов с более низкой температурой плавления, такие, как медь, никель, железо (псевдосплавы).

Исследование процессов спекания композиции W-Cu показало, что плотность продукта зависит от дисперсности исходных порошков и состава смеси. Авторы [3] утверждают, что при спекании композиции W-20 об. % Cu с размером частиц W менее 1 мкм активное уплотнение (до 12 %) происходит при 1100 °С...1200 °С. Еще более высокая скорость уплотнения наблюдается при уменьшении частиц вольфрама и гомогенного распределения обоих компонентов. Весьма перспективным в этом направлении является процесс механоактивации исходных композиций, поскольку в ходе механической активации смеси идет измельчение и формирование большой контактной поверхности между исходными компонентами.

Целью работы явилось исследование структуры и фазового состава псевдосплавов на основе вольфрама, полученных с использованием механоактивированных прекурсоров.

Для получения композитов использовались порошки W марки ПВ1, Ni марки ПНК, Fe марки ПЖР3, Cu марки ПМС-1. Механоактивацию смеси исходных порошков проводили в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 в атмосфере аргона при соотношении шихта: шары 1 : 20 при скорости вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Шихту прессовали при различном давлении и спрессованные образцы спекали в вакууме при температурах 1100 °С...1450 °С.

Исследование структуры спеченных псевдосплавов проводили на сканирующем электронном микроскопе «Mira»/TESCAN с приставкой для микро-рентгеноспектрального анализа в режимах регистрации поглощенных (АЕ) и обратнорассеянных (BSE) электронов, а также характеристического излучения W, Cu, Ni и Fe, рентгеноструктурный анализ – на дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) в излучении  $CuK_{\alpha}$ . Прессуемость определяли по ГОСТ 25280–90 (ISO 3927-1985). Прочность на сжатие псевдосплавов определяли на образцах диаметром 10 мм, высотой 12 мм на испытательной машине «Инстрон» при скорости нагружения 2 мм/мин.

Для получения механокомпозитов вольфрам – металл (Cu, Ni, Fe) механоактивацию проводили в два этапа, сначала измельчали только W в течение 4 мин, а затем добавляли 7 %...10 % Cu (Ni, Fe) и проводили совместную механоактивацию в течение 1...2 мин.

Механоактивация в течение 4 мин приводит к расплющиванию частиц до размера 85...150 мкм и частичному образованию осколочной формы с размером 5...15 мкм (рис. 1, а). Увеличение времени механоактивации до 5 мин ведет к дальнейшей деформации, наклепу частиц и измельчению их до размера 20...90 мкм (рис. 1, б). Размер частиц порошка смеси после механоактивации варьируется в пределах 9...60 мкм, а также формируются конгломераты (рис. 1, в, г).

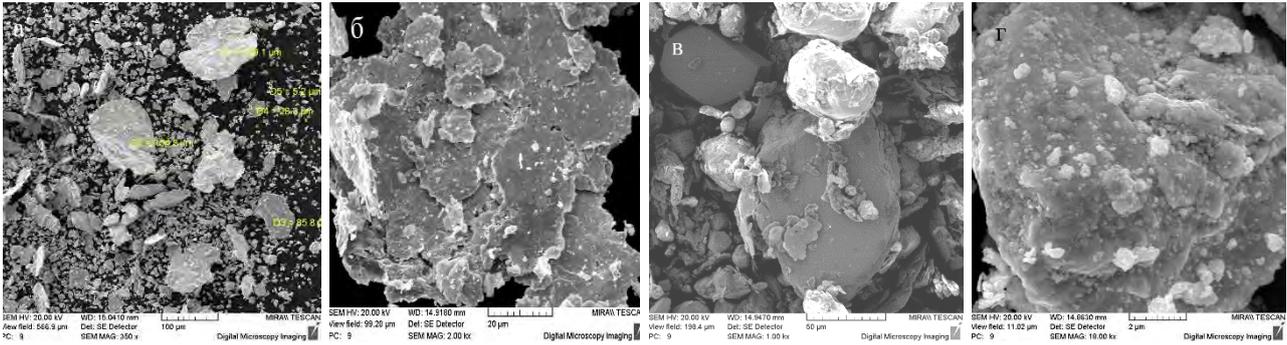


Рис. 1. Форма частиц порошка W с добавкой Cu или Ni после механоактивации: а – W, 4 мин, 350X; б – W, 5 мин, 2000X; в – W+Cu, 1000X; г – W+Ni, 2000X

Можно предположить, что для химически взаимодействующих пар металлов (W–Ni, W–Fe) возможно формирование на контактной поверхности интерметаллидов в рентгеноаморфном состоянии. Косвенным подтверждением этого предположения являются данные микрорентгеноспектральных исследований, которые показали, что, несмотря на высокую пластичность меди, механохимически не удастся распределить ее тонким слоем. Композит W-10 % Cu построен по принципу «сэндвича», где медная фаза микрометрических размеров располагается в вольфрамовой матрице (рис. 2). Микрорентгеноспектральные исследования композитов для взаимодействующих металлов (W-10 % Ni) показали равномерное распределение никеля (рис. 2 а, б).

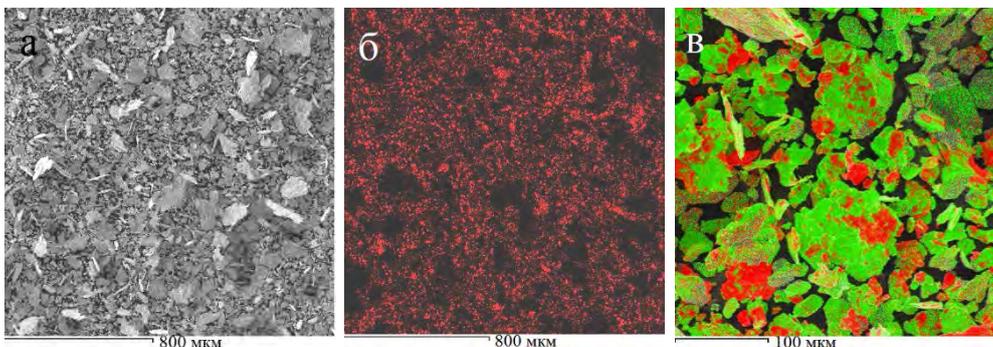


Рис. 2. Структура и распределение Ni и Fe в механокомпозитах W-Ni и W-Fe: а – структура; б – в NiKα-излучении; в – в FeKα-излучении

Исследование прессуемости механоактивированных порошков различного состава показало, что наилучшей прессуемостью обладает порошок смеси W+10 % Fe, наименьшей – W+7 % Ni. Увеличение содержания добавки приводит к повышению прессуемости порошка смеси (рис. 3). Необходимо отметить, что уровень прессуемости механоактивированных порошков невысокий, кроме того, некоторые композиции при удельном давлении прессования 200 и 300 МПа не обладают формуемостью, а при давлении выше 600 МПа наблюдается расслоение образцов. Относительная плотность спрессованных образцов составляет 50 %...78 %. Это говорит о необходимости дополнительного введения смазок в механоактивированные порошки для повышения их прессуемости.

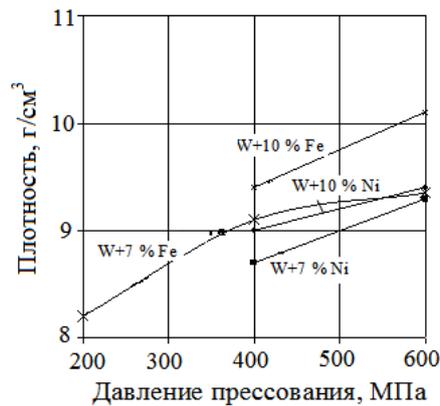


Рис. 3. Кривые прессуемости механоактивированных порошков смесей на основе вольфрама

В работе смазки (стеарат цинка, стеариновую и лауриновую кислоту) вводили в количестве 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 мас. % в ходе формирования механокомпозитов.

Исследование прессуемости порошков со смазками (рис. 4) показало, что введение пластифицирующих веществ позволило сформировать композит W-Cu (рис. 4, б). Стеарат цинка оказывает наименьший эффект по сравнению с другими использованными смазками, а повышение содержания смазки приводит к улучшению прессуемости механоактивированных порошков, однако при содержании смазки более 0,3 % при спекании происходит разрушение образцов в связи с интенсивным газовыделением.

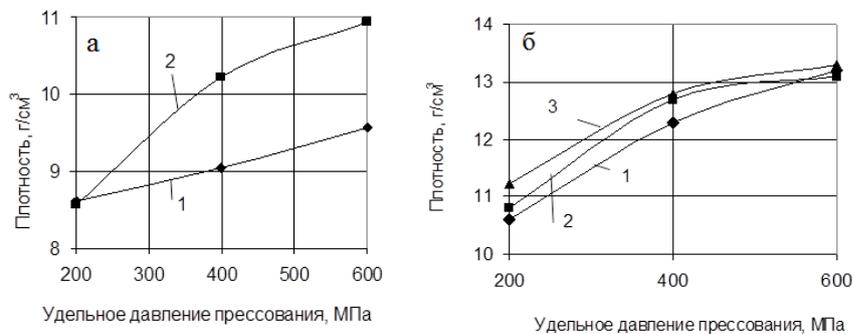
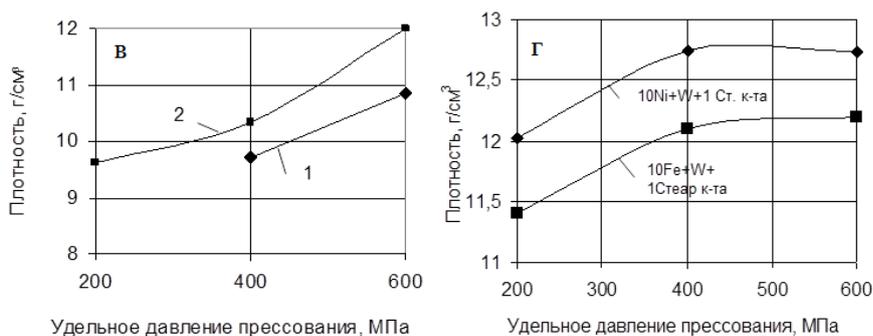


Рис. 4. Кривые прессуемости механоактивированных композиций на основе W с различными смазками: а – W-Fe (1 – стеарат цинка, 2 – лауриновая кислота); б – W-Cu со стеариновой кислотой: 1 – 0,1 %; 2 – 0,3 %; 3 – 0,5 %; в – W-Cu с лауриновой кислотой: 1 – 0,3 %; 2 – 0,5 %; г – W-10 % Fe и W-10 % Ni с 1 % стеариновой кислоты



Окончание рис. 1

Исследование плотности спеченных образцов из механоактивированных композиций выявило, что плотность образцов из композиций W-Fe, спрессованных при 400 и 600 МПа, после спекания при 1250 °С практически не изменяется (рис. 5, ряд 2, 5), а при 1450 °С – плотность композиций уменьшается (рис. 5, ряд 3, 6).

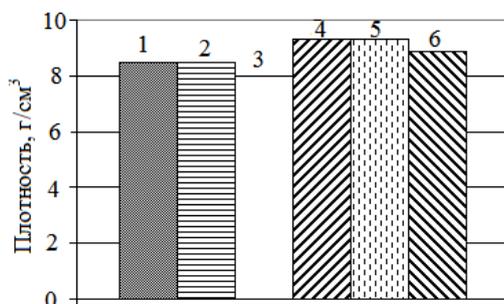


Рис. 5. Зависимость плотности механоактивированной композиции W+10 % Fe от режима получения (прессование, МПа спекание, °С): 1 – 400 МПа; 2 – 400 МПа, 1250 °С; 3 – 400 МПа, 1450 °С; 4 – 600 МПа; 5 – 600 МПа, 1250 °С; 6 – 600 МПа, 1450 °С

Композиции W-Ni при спекании испытывают существенную усадку (рис. 6) и плотность образцов композиции W-Ni, спрессованных при 400 МПа, после спекания при 1250 °С составляет 14,6 г/см³, при 1350 °С – 14,7 г/см³.

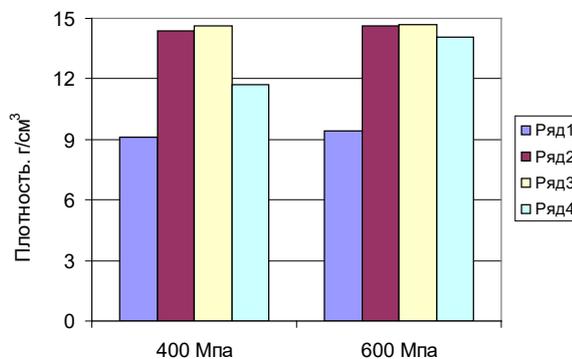


Рис. 6. Зависимость плотности механоактивированной композиции W+10 % Ni от режимов прессования и спекания: 1 – прессование; 2 – прессование, спекание при 1250 °С; 3 – прессование, спекание при 1350 °С; 4 – прессование, спекание при 1450 °С

Повышение температуры спекания до 1450 °С приводит к снижению степени усадки образцов и плотность не превышает 11,7 г/см<sup>3</sup>. Уменьшение плотности образцов, спеченных при 1450 °С, объясняется диссоциацией оксидов и других соединений W и Ni. Повышение давления прессования до 600 МПа практически не влияет на плотность спеченных образцов. Спекание при 1450 °С композиций W-Ni приводит к оплавлению и потере формы образцов, поэтому целесообразно использовать температуру не выше 1350 °С. Исследование прочности механоактивированных композиций на основе W показало, что она имеет прямую зависимость от их плотности (рис. 7).

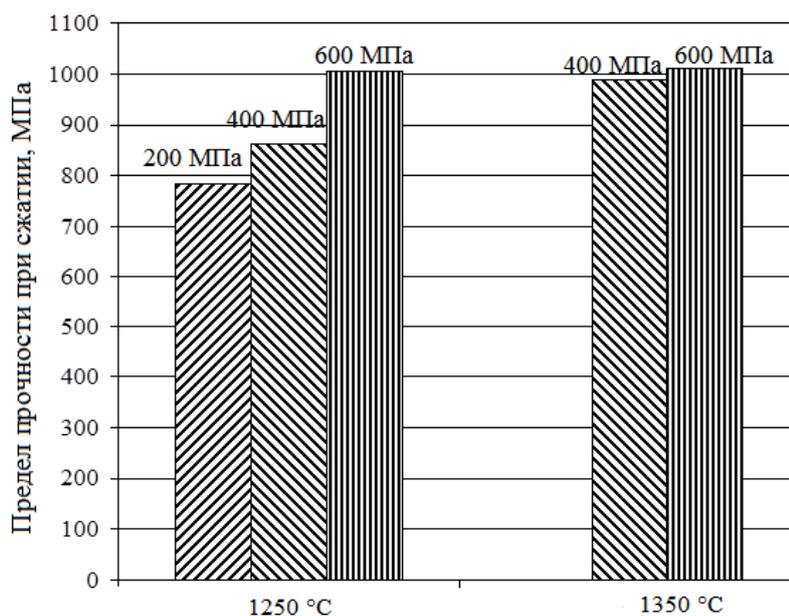


Рис. 7. Прочность механоактивированной композиции W+10 % Ni в зависимости от режимов получения

Прочность механокомпозита W-Fe существенно ниже, чем W-Ni и составляет 155 МПа, возможно, это связано с образованием интерметаллидов и твёрдых растворов на контактной поверхности между W и Fe.

Таким образом, для взаимодействующих металлов системы W-Cu методом кратковременной механической активации не удастся создать гомогенное распределение Cu в W, в результате прессуемость композита отсутствует. В системах W-Ni и W-Fe при механической активации достигается гомогенное распределение Ni и Fe в W, композиты обладают удовлетворительной прессуемостью. Для улучшения прессуемости при механоактивации вводили смазки в виде старата цинка, стеариновой и лауриновой кислот, которые обеспечили формуемость системы W-Cu и повысили плотность прессовок на 25 %...40 %. Плотность образцов из композиций W-Fe после спекания при 1250 °С практически не изменяется, при 1450 °С – уменьшается; в композиции W-Ni при 1250 °С происходит усадка, а при 1450 °С – уменьшается. Прочность спеченных композиций из механоактивированных порошков на основе W зависит от режимов прессования и спекания.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН Минобрнауки России (Рег. № 121032500062-4) и задания 4.1.44 ГПНИ Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 гг., подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы».*

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Москалев, В. А.** Бетатроны / В. А. Москалев. – Москва: Энергоиздат, 1981. – 167 с.
2. **Hausner, H.** Handbook of Powder Metallurgy, Chemical Publishing Co., New York. – 1973. – 482 p.
3. Патент США В 22 F 1/00 № 5368630А Порошковая металлическая композиция со связующим веществом для уплотнения при заданной температуре, ИСМ, 1996. – №1.

#### Контакты:

tatyana.grig2013@mail.ru (Григорьева Татьяна Федоровна);  
dyachkova@tut.by, dln.51@mail.ru (Дьячкова Лариса Николаевна);  
alexil@mail.belras.by (Ильющенко Александр Федорович);  
foff2017@mail.ru (Осипов Владимир Анатольевич);  
vosmerikov@solid.nsc.ru (Восмерилов Сергей Владимирович);  
devyatkina@solid.nsc.ru (Девяткина Евгения Тимофеевна).