

УДК 66.017 + 669.27

## Механокompозиты для взаимодействующей системы W–Zr\*

Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА<sup>1</sup>, Л. Н. ДЬЯЧКОВА<sup>2</sup>, С. В. ВОСМЕРИКОВ<sup>1</sup>, И. А. ВОРСИНА<sup>1</sup>, С. В. ЦЫБУЛЯ<sup>3</sup>, Т. А. УДАЛОВА<sup>1</sup>, Н. З. ЛЯХОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: grig@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,  
ул. Платонова, 41, Минск 220005 (Беларусь)<sup>3</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

### Аннотация

Исследованы механокompозиты, состоящие из вольфрама и взаимодействующего с ним, согласно равновесной диаграмме состояний, циркония. Рассмотрены состав, структура и морфология образцов, получаемых на стадиях механоактивации. Изучено влияние введения органических соединений в состав механокompозитов W/Zr.

**Ключевые слова:** вольфрам, цирконий, механохимическое взаимодействие, механокompозиты, карбоновые кислоты, поли-N-винилпирролидон

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе вольфрама находят функциональное применение благодаря высокой плотности (19.35 г/см<sup>3</sup>) и температуре плавления вольфрама (3990 °С). Как тяжелые сплавы они используются в качестве радиационной защиты от X- и γ-излучения. Это связано с их высокой рентгенографической плотностью (на 60 % больше соответствующей плотности свинца), высокой поглощающей способностью излучения, высокой прочностью, хорошей коррозионной стойкостью. Они широко применяются в качестве весов и противовесов, для балансировки коленчатых валов, как компоненты боеприпасов, в атомной промышленности (тигли для хранения радиоактивных материалов). Кроме того, как высокотемпературные и коррозионно-стойкие материалы они используются в ракетной технике для изготовления изделий, работающих

при очень высоких температурах, и высокотемпературного инструмента. Псевдосплавы вольфрама с медью и серебром имеют электротехническое применение для рубильников и выключателей электрического тока высокого напряжения.

Традиционными методами получить вольфрамовые сплавы проблематично ввиду их высокой температуры плавления. Перспективный метод получения таких сплавов – порошковая металлургия: температура спекания существенно ниже и равна  $(0.6–0.8)T_{пл}$  основного металла. Для снижения температуры спекания материалов на основе вольфрама используют незначительные добавки различных металлов с более низкой температурой плавления, таких как железо, никель, медь и др. При использовании традиционных твердофазных методов добиться однородного распределения легкоплавкой добавки, вводимой в порошковый сплав в небольшом количестве, практически невозможно. Для получения однородной структуры систем с разнородной плотностью целесообразно применять механо-

\* Материалы IV Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2013 г., Новосибирск

химию, причем большое значение имеет и степень химического взаимодействия компонентов. Так, в работах [1–5] показано, что для механохимически полученных композитов вольфрама с взаимодействующими металлами (Fe, Ni) характерно достаточно равномерное их распределение. Напротив, в механохимически полученных композитах вольфрама с не взаимодействующими металлами (Cu, Ag, Sn и др.) достичь равномерного распределения практически не удается. Необходимо отметить, что гомогенность распределения компонентов в механокомпозитах определяется не только термодинамическими параметрами, но и физико-механическими свойствами системы.

Никель и железо более пластичны по сравнению с цирконием, который также взаимодействует с вольфрамом. В связи с этим распределение циркония в механокомпозите, по-видимому, будет отличаться от распределения железа и никеля.

Известно, что при взаимодействии вольфрама с цирконием образуются интерметаллическое соединение  $W_3Zr$  и твердые растворы на основе вольфрама (около 3,5 ат. % при 2160 °С) и  $\beta$ -циркония (около 4 ат. % при 1739 °С) [6].

Авторы работы [7], исследовавшие механохимическое взаимодействие между Fe и Zr в системе Fe/20 % Zr, показали, что цирконий распределяется по границам зерен металла “хозяина” (Fe) с образованием структуры “ядро-оболочка”, где формируется слой из 7–8 атомов, и становится рентгенографически невидимым. Авторы полагают, что это связано с разрушением кристаллической фазы Zr (по атомам или малым кластерам) и накоплением этих атомов на межзеренных границах железа в виде тонких зернограницных прослоек.

Цель данной работы – исследование структуры и морфологии композитов, образующихся при механической активации вольфрама с небольшим количеством (10 %) циркония, а также создание механокомпозитов с участием органических веществ (W/Zr/органическое вещество).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При получении механокомпозита использовались порошки вольфрама марки ПВ-1

(ТУ 48-19-101-84) и циркония марки М-41 (ТУ 48-4-234-84).

Механоактивацию смеси исходных порошков вольфрама с 10 мас. % циркония проводили в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице с водяным охлаждением в атмосфере аргона (вместимость барабана 250 см<sup>3</sup>, диаметр шаров 5 мм, соотношение порошок/шары = 1 : 20, частота вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 мин<sup>-1</sup>, время обработки 10 с–8 мин).

Изучалось влияние механохимического введения органических соединений на морфо-

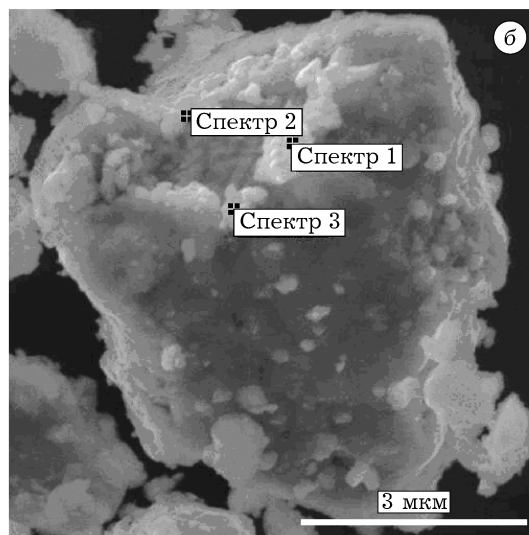
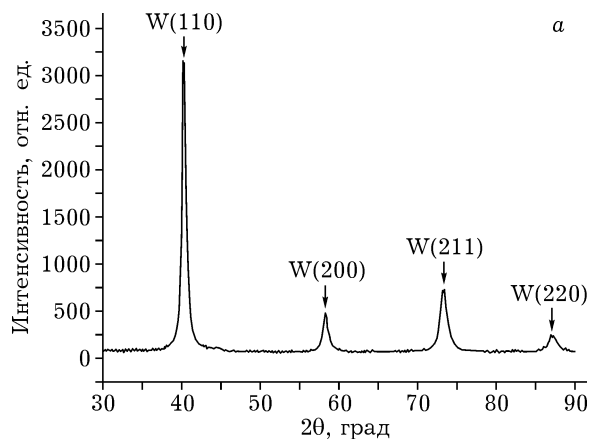


Рис. 1. Дифракционная картина образца W + 10 % Zr, 4 мин МА (а), СЭМ-изображение и результаты МРСА механокомпозита W/10 % Zr (4 мин МА) в указанных точках (б):

Спектры	Содержание, мас. %		
	Fe	Zr	W
1	0.4	9.76	89.24
2	0.7	9.91	89.09
3	0.5	9.67	89.33

логию металлических механокомпозитов W/10 % Zr с 0.3 % органических соединений: стеариновой (HSt) и лауриновой (HLaur) кислотами, поли-N-винилпирролидоном после 2 мин механоактивации.

Для исследования структуры полученных образцов использован сканирующей электронный микроскоп (СЭМ) высокого разрешения MIRA\TESCAN с приставкой для микрорентгеновского спектрального анализа. Диаметр электронного зонда 5.2 нм.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) и полуколичественная оценка продуктов проводили с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker (Германия) методом порошковой рентгеновской дифрактометрии в конфигурации  $\theta$ - $2\theta$  в пошаговом режиме через  $0.1^\circ$ . Идентификация фазы выполнялась на основе дифракционной картины, регистрируемой в излучении  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  (1.54051 Å). Структуру получаемых фаз уточняли по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения Topas. Аппроксимация профилей пиков осуществлялась с применением функции псевдо-Войта. Для вычисления фона использован полином Чебышева 7-го порядка.

ИК-спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре IFS-66. Образцы к съемке готовились по стандартной методике.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические исследования показали (рис. 1, а), что в механокомпозите W/Zr уже после 4 мин механической активации рефлексы циркония полностью исчезают. По-видимому, это связано с его распределением тонким слоем (в несколько атомов) на межфазных границах с вольфрамом и образованием структуры ядро – оболочка, подобно поведению Zr в системе Fe–Zr [7], где он становится также рентгенографически невидимым. В то же время микрорентгеновский анализ подтверждает наличие циркония в механокомпозите (см. рис. 1, б).

Методом СЭМ в характеристическом излучении циркония и вольфрама установлено, что Zr достаточно равномерно распределяется в полученном механокомпозите.

Параметр решетки вольфрама не изменяется ( $a = 0.3163$  нм), т. е. при этих режимах

механоактивации не происходит формирования твердых растворов циркония в вольфраме. Области когерентного рассеяния (о.к.р.) механоактивированного вольфрама существенно уменьшаются (~60 нм) относительно исходного (~180 нм). Таким образом, кристаллическая структура вольфрама претерпевает значительные нарушения, однако не столь сильные, как во взаимодействующих системах W–Ni, W–Fe [4].

Электронно-микроскопические исследования механокомпозитов выявили, что уже после 4 мин механической активации начинают формироваться крупные агломераты ( $d \sim 7$ –8 мкм) (рис. 2).

Механохимическое введение карбоновых кислот или полимеров способствует уменьшению агрегации металлических механокомпозитов. В качестве органических соединений выбраны карбоновые кислоты – стеариновая и лауриновая, а также полимер-N-поливинилпирролидон. Стеариновая и лауриновая кислоты имеют низкие температуры плавления (70 и  $44.3^\circ\text{C}$  соответственно) и в ходе механической активации плавятся, покрывая поверхность металлического “ядра” тонким слоем ввиду их низкой концентрации (0.3 мас. %) и тем самым препятствуя образованию агрегатов. Можно предположить, что в ходе механохимической активации формиру-

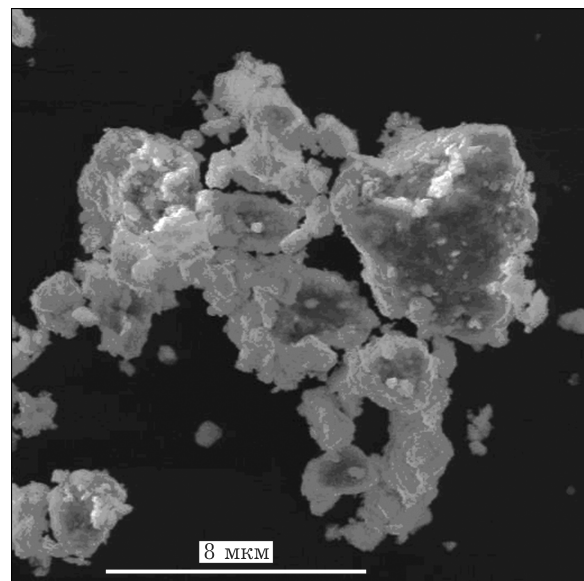


Рис. 2. СЭМ-изображение механокомпозита W + 10 % Zr, 4 мин МА.

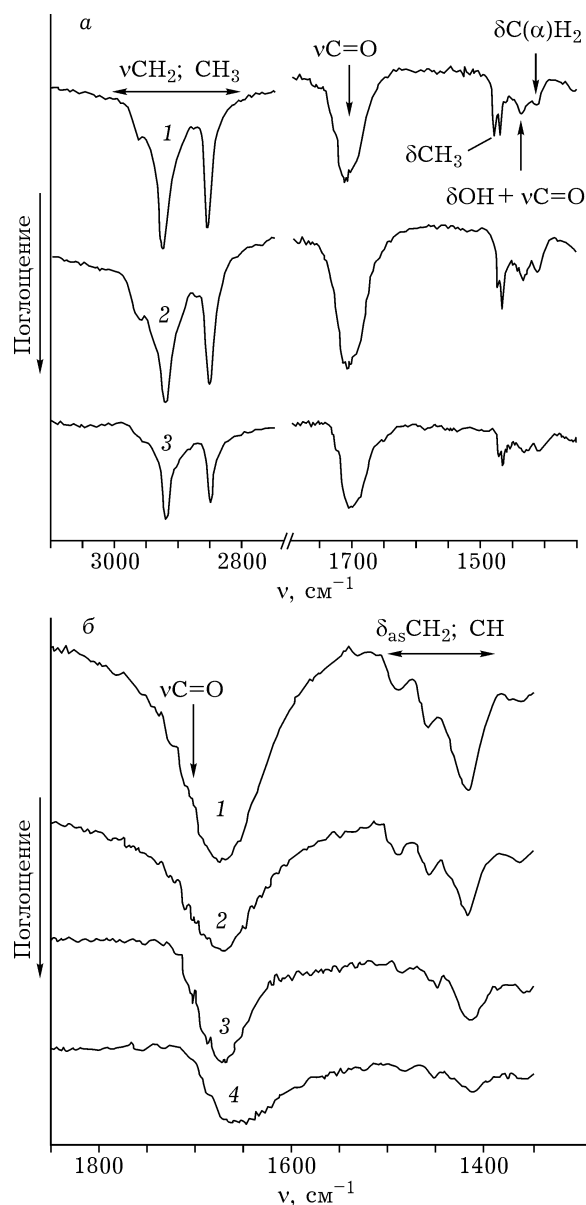


Рис. 3. ИК-спектры смесей: а – W/Zr + HSt: до (1) и после МА (2, 3) в течение 10 с (2) и 2 мин (3); б – ПВП + W/Zr: до (1) и после МА (2–4) в течение 10 с (2), 1 (3) и 2 мин (4).

ется механокомпозит со структурой “металлическое ядро – оболочка”, где в качестве ядра выступает механокомпозит W–Zr.

Для того чтобы понять, происходит ли химическое взаимодействие карбоновых кислот с металлическими композитами в ходе их механохимического введения, мы использовали ИК-спектроскопический метод. Анализ колебательных спектров позволяет установить, каким образом в механокомпозите связаны между собой носитель и органическое вещество, в том числе и в состояниях, которые

рентгенографическим методом не определяются.

Так, по данным ИК-спектров механокомпозитов W/Zr с карбоновыми кислотами следует, что при различных временах механической активации снижается интенсивность полос поглощения и исчезает расщепление. Стеариновая и лауриновая кислоты не образуют химической связи (рис. 3, а), а исчезновение их дифракционных отражений на рентгенограммах связано с тем, что они растекаются по поверхности композита W/Zr.

Видно (см. рис. 3, а, кривая 2), что в течение 10 с механической активации практически исчезает расщепление полосы асимметричных деформационных колебаний  $\text{CH}_3$ -групп стеариновой кислоты за счет инверсионного удвоения. Такое расщепление полос характерно для пирамидальных молекул (групп атомов)  $\text{XY}_3$ , у которых равновероятны две зеркальные структуры. По-видимому, при механической

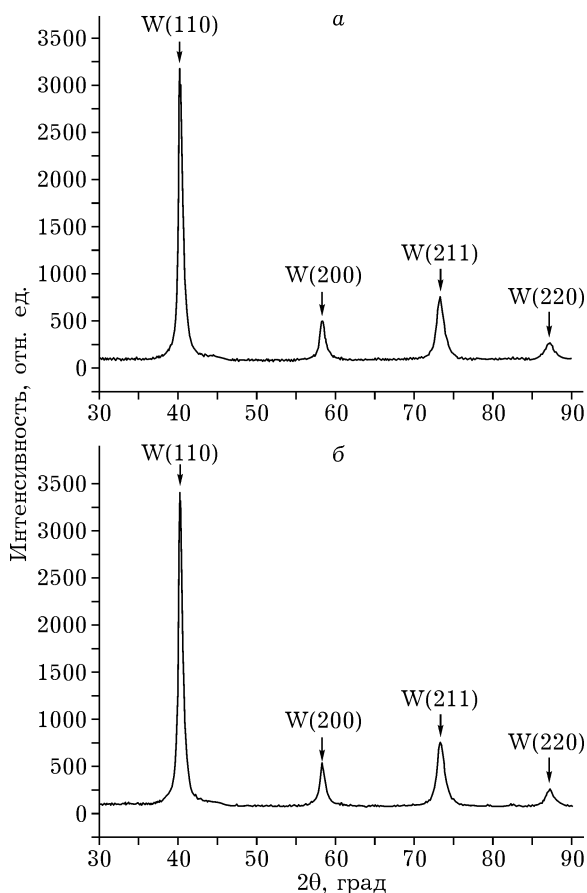


Рис. 4. Дифракционная картина образцов составов W + 10 % Zr + 0.3 % HSt (а) и W + 10 % Zr + 0.3 % HLaur (б), механоактивированных в течение 2 мин.

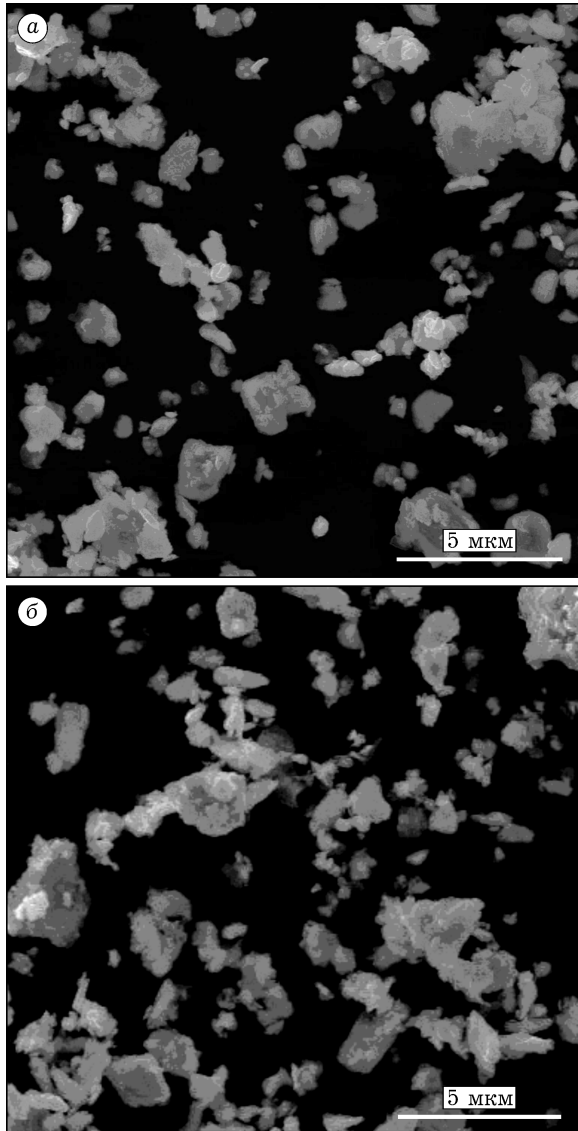


Рис. 5. СЭМ-изображение механокомпозитов после 2 мин механической активации: а – W/10 % Zr + 0.3 % стеариновой кислоты; б – W/10 % Zr + 0.3 % лауриновой кислоты.

активации происходят нарушения структуры, исключая инверсию. Тем не менее, полосы кислот остаются достаточно четкими при продолжительности механической активации  $\tau_a = 3$  мин (см. рис. 3, а, кривая 3).

Рентгенографические исследования (рис. 4) показали, что совместная механическая активация как с лауриновой, так и со стеариновой кислотами не вносит существенных изменений в дифракционную картину. Параметр решетки  $a$  вольфрама сохраняется и о.к.р. его остается на прежнем уровне (50–60 нм). Параметр решетки, уточненный МНК,

для W составляет  $3.1637(3)$  Å. Значения микроискажений также близки (0.005). В то же время в присутствии карбоновых кислот, по данным электронно-микроскопических исследований, агломерация существенно меньше ( $d \sim 0.5\text{--}3$  мкм) (рис. 5).

В плане образования механокомпозитов интерес также представляют полимеры. В ходе механоактивации они подвергаются механодеструкции с образованием короткоживущих радикалов [8, 9], которые создают “оболочку” на поверхности металлического композита. Так, при механохимическом введении поли-N-винилпирролдона, согласно данным ИКС, механическая активация смеси W/Zr + ПВП в течение 40 с приводит к снижению интенсивности всех полос спектра, полосы уширяются, но положение их максимумов не изменяется (см. рис. 3, б). Следо-

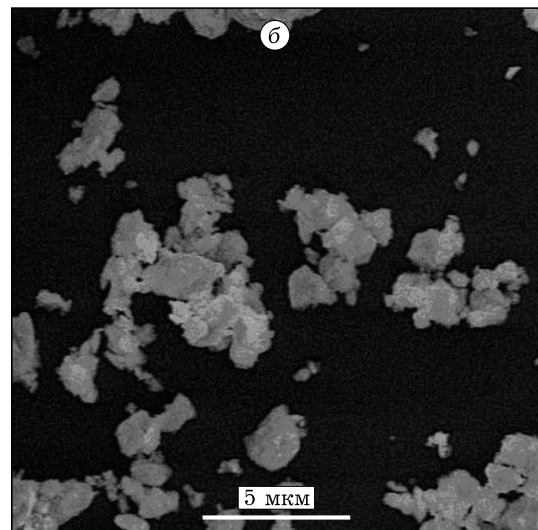
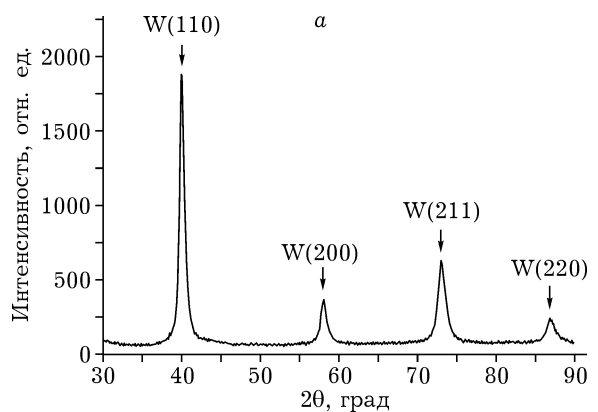


Рис. 6. Дифракционная картина механокомпозита W/10 % Zr + ПВП (а) и СЭМ-изображение механокомпозита W/10 % Zr + 0.3 % ПВП (б).

вательно, полимер (ПВП) не взаимодействует с композитом W/Zr.

Рентгенографические исследования показали (рис. 6, а), что размер о.к.р. вольфрама снижается в два раза (26 нм), уменьшается величина микроискажений (0.004). Согласно данным СЭМ, ПВП также способствует снижению агломерации механокомпозитов W/10 % Zr (см. рис. 6, б).

Результаты ИК-спектроскопических исследований образцов со стеариновой, лауриновой кислотами и ПВП позволяют предположить, что исчезновение дифракционных отражений в ходе механической активации связано с плавлением и растеканием кислот по поверхности механокомпозита W/Zr и химическая связь между ними не образуется.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены механокомпозиты вольфрама с цирконием и показано, что в данной взаимодействующей системе достигнуто достаточно равномерное распределение Zr при низком его содержании (до 10 мас. %) в матрице вольфрама. Результаты исследования позволяют предположить, что цирконий располагается по границам зерен вольфрама. Установлено, что снижение агломерации металлических механокомпозитов достигается при механохимическом введении кислот и полимеров.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов” (проект № 8.18 “Разработка фундаментальных основ создания тяжелых сплавов на основе механокомпозитов вольфрама”).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Диаграммы состояния двойных металлических систем /под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000. Т. 3, кн. 2. С. 428–429.
- 2 Григорьева Т. Ф., Дьячкова Л. Н., Барина А. П., Цыбуля С. В., Ляхов Н. З. // Химия уст. разв. 2009. Т. 16, № 6. С. 553–558.
- 3 Григорьева Т. Ф., Дьячкова Л. Н., Барина А. П., Ляхов Н. З. // Металлы. 2010. № 4. С. 52–58.
- 4 Grigoreva T., Dyachkova L., Barinova A., Tsybulya S., Lyakhov N. // Proc. of IX Russian–Israel Workshop “The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials”. Belokurikha, Russia. July, 25–30. 2010. UB RAS, 2010. P. 37–53.
- 5 Григорьева Т. Ф., Дьячкова Л. Н., Барина А. П., Цыбуля С. В., Ляхов Н. З. // Тр. V Междунар. конф. “Современные методы и технологии создания и обработки материалов”. Минск, Беларусь, 2010. С. 48–52.
- 6 Григорьева Т. Ф., Дьячкова Л. Н., Барина А. П., Цыбуля С. В., Ляхов Н. З. // Тр. IX Междунар. конф. “Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка”. Минск, 2010. С. 123–129.
- 7 Бутягин П. Ю., Повстугар И. В. // Докл РАН. 2004. Т. 398, № 5. С. 635–638.
- 8 Симионеску К., Опра К. В. // Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Мир, 1970. 670 с.
- 9 Барамбойм Н. К. // Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1971. 432 с.