# Структура и свойства композита W—50% (об.) Си, полученного с применением порошка вольфрама, активированного размолом в шаровой мельнице

Л. А. Крячко, А. В. Лаптев, А. И. Толочин, Н. Д. Бега, Я. И. Евич, М. Е. Головкова, А. В. Лебедь\*

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, e-mail: 29min@ipms.kiev.ua \*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина, e-mail: van@univ.kiev.ua

Изучены условия уплотнения образцов из смеси W-50% (об.) Си, изготовленной с применением порошка вольфрама, активированного размолом в шаровой мельнице. Методом ударного спекания в диапазоне T = 900-1000 °C с использованием в качестве восстановителя раствора сахарозы из указанной шихты получены образцы с равномерной структурой, относительной плотностью 97—98,3% и повышенными механическими характеристиками ( $\sigma_{uзr} = 1170$  МПа, HV = 3176 МПа). Обнаружены различные формы кристаллизации W из расплава, образующегося под действием дугового разряда на поверхности электродов из исследуемой композиции.

**Ключевые слова**: композиционный материал, активированный размолом порошок вольфрама, ударное спекание, микроструктура композита W—Cu, рабочая поверхность электродов.

### Введение

Вольфрамомедные композиционные материалы используют в электротехнической и электронной промышленности в качестве средне- и тяжелонагруженных электрических контактов, электродов для контактной сварки и электроэрозионной обработки, в производстве микроэлектронных плат и т. д. Несмотря на их широкую известность и распространенность применения, работы по усовершенствованию технологии изготовления этих материалов продолжаются до настоящего времени. Проблема заключается в незначительной растворимости компонентов в системе W—Cu [1], вследствие чего непосредственным механическим смешиванием исходных металлов с применением как твердофазного, так и жидкофазного спекания прессованных деталей невозможно получить высокоплотные изделия из смесей, содержащих менее 30—40% (об.) Си [2, 3].

Для повышения плотности деталей используют последующие операции допрессовки, повторного спекания, прокатки, горячего изостатического прессования и т. д. [4—7]. Достаточно распространенным является метод пропитки вольфрамового скелета расплавом меди [8, 9], в том числе с применением активаторов спекания (Ni, Co и др.), улучшающих смачиваемость вольфрама жидкой медью [10—13], что

<sup>©</sup> Л. А. Крячко, А. В. Лаптев, А. И. Толочин, Н. Д. Бега, Я. И. Евич, М. Е. Головкова, А. В. Лебедь, 2014

способствует повышению эффективности пропитки. Положительный результат использования таких активаторов получен и при жидкофазном спекании W—Cu композитов [14]. Одним из вариантов этого процесса является применение порошка W с предварительно нанесенным на него покрытием, чаще всего из никеля. В этом случае оптимизируется перестройка частиц и достигается более высокое уплотнение, чем у образцов из механической смеси того же состава [15].

Многочисленными исследованиями установлено, что способность к спеканию значительно возрастает при использовании высокодисперсных смесей, которые могут быть получены различными способами, в частности совместным размолом порошков металлов [16—20]. В то же время, как следует из работы [16], после размола в планетарной мельнице в течение 92 ч смеси W—Cu, содержащей  $\approx$ 50% (об.) W с размером частиц d = 0,54 мкм, в готовой смеси еще оставались частицы пластинчатой формы размером до 10 мкм.

Анализ литературных данных о методах повышения уплотняемости W—Cu композитов свидетельствует, что эти исследования нацелены преимущественно на конечный результат — достижение свойств деталей, максимально приближенных к теоретическим значениям. При этом активация металлических порошков, как инструмент достижения результата, обычно подробно не рассматривается. Однако любой способ измельчения является механоактивацией, поскольку под действием внешних сил увеличивается запас энергии измельчаемого вещества [21, 22]. Условия измельчения существенно влияют на дисперсность, морфологию, дефектность частиц [23].

Известно, что пластическая деформация в той или иной степени всегда сопровождает разрушение даже достаточно хрупких материалов [24]. Так, результаты исследования особенностей разрушения и пластической деформации при прокатке порошков нитридов бора, алюминия, кремния [25-30] свидетельствуют о существенном изменении их структурного состояния, что обеспечивает активацию порошков в последующих технологических процессах и улучшение свойств готовых изделий. В отношении порошков вольфрама и меди аналогичных сведений весьма мало. В частности, исследование влияния размола порошка вольфрама в шаровой мельнице на его свойства показало [31], что эффективное диспергирование порошка имеет место только на начальных стадиях процесса, которое сопровождается резким увеличением уровня микронапряжений в частицах до 1,2 ГПа, последующим его слабым ростом и стабилизацией на уровне 1,6 ГПа. Появление сквозной пористости в деформированных частицах порошка свидетельствовало о достижении ими предельной степени наклепа, однако направленное интенсивное измельчение порошка W при этом тормозилось конкурирующим процессом агломерации диспергированных частиц.

Как известно, изготовление деталей из композиции W—Cu требует их спекания в водороде при достаточно высоких температурах (≥1200 °C) с выдержкой в течение ≥2 ч. В то же время метод ударного спекания (УС) позволяет получить высокоплотные детали при значительно более низких температурах и коротких выдержках [32].

С учетом изложенного целью работы было исследование влияния условий УС на структуру и физико-механические свойства образцов,

изготовленных из композиции W—50% (об.) Си с использованием порошка вольфрама, активированного размолом в шаровой мельнице.

## Материалы, методика изготовления и методы исследования

В качестве исходных компонентов для изготовления шихты состава W—50% (об.) Си использовали порошок вольфрама после 48 ч размола [31] и оксид меди Cu<sub>2</sub>O в состоянии поставки. Смешивание порошков проводили в тех же условиях, что и размол W: 48 ч в среде ацетона при соотношении твердосплавных шаров и смеси 6 : 1 — за счет этого предполагалось дополнительно измельчить вольфрам и обеспечить качественный контакт между частицами разнородных компонентов. Полученную смесь сушили в вакуумном шкафу и просеивали через сито.

Для оценки удельной поверхности порошков применяли метод тепловой десорбции азота (установка МРР2). Металлографические исследования проводили на электронном микроскопе Superprobe-733. Плотность образцов определяли гидростатическим методом. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-4 в Cu $K_{\alpha}$ -фильтрованном излучении с использованием кремния в качестве эталона. Запись дифрактограмм осуществляли пошаговым сканированием с шагом 0,05 градуса.

Образцы изготовляли методом УС на экспериментальной установке, представляющей собой комбинацию быстродействующего газогидравлического молота, изготовленного по бесшаботной схеме, и нагревательного устройства, в котором нагрев осуществляется прямым пропусканием тока через графитовую втулку с расположенным внутри образцом. Время уплотнения с одновременной термомеханической обработкой предварительно нагретой заготовки составляло (4—8)·10<sup>-3</sup> с. Спрессованные на холоду брикеты загружали в камеру установки, нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение 20 мин, после чего их уплотняли в закрытой матрице. Спекание и прессование брикетов проводили в вакууме 0,0133 Па, давление прессования составляло ~1200 МПа. Температуру термической обработки варьировали в пределах 900—1050 °C.

Испытания на изгиб образцов сечением 4х4 мм осуществляли по трехточечной схеме нагружения на машине CERAM TEST с автоматической регистрацией экспериментальных данных с помощью компьютера. Расстояние между опорами составляло 20 мм. Твердость HV образцов измеряли на универсальном твердомере 2137TV, электросопротивление — с помощью одинарно-двойного моста РЗ009.

### Результаты исследований и их обсуждение

В работе [31] показано, что при размоле в шаровой мельнице порошок вольфрама пластически деформируется с явно выраженным формоизменением его частиц (от кубической формы до тонкопластинчатой, со сквозной пористостью). Микрофотографии поверхности исходных компонентов и смеси W—Cu<sub>2</sub>O представлены на рис. 1, а рентгенограмма высушенной смеси — на рис. 2. Как видно на рис. 1, процесс смешивания порошков сопровождался дополнительным расклепом частиц вольфрама с одновременным их свариванием с оксидом меди, однако полного перекрытия оксидом плоской поверхности частиц вольфрама все же не достигалось, очевидно, вследствие хрупкости Cu<sub>2</sub>O (рис. 1, *в*, *г*). В то же время наблюдается уширение рефлексов как от W, так и от Cu<sub>2</sub>O (рис. 2, *a*),



Рис. 1. SEM изображения поверхности исходных порошков W (*a*),  $Cu_2O(\delta)$  и их смеси ( $\epsilon$ ,  $\epsilon$ ).



Рис. 2. Рентгенограммы высушенной смеси W— Cu<sub>2</sub>O (*a*) и восстановленной при T = 650 °C ( $\delta$ ).

что подтверждает накопление деформации в частицах обоих компонентов (кремний использовали как эталон).

При восстановлении смеси W—Cu<sub>2</sub>O учитывали результаты работы [33], в которой двустадийный режим этой операции проводили в следующих условиях: 1 стадия — при T = 255 °C, 1 ч, 2 стадия — при T = 630 °C, 1 ч. Отмечено, что в этих условиях размер частиц порошка существенно не вырос в сравнении с оксидом, а содержание кислорода составляло менее 0,4% (мас.). Следует отметить, что в цитируемой работе использовали предварительно окисленную смесь W и Cu, которую диспергировали в аттриторной мельнице, а затем восстанавливали в водороде с точкой росы -30 °C.

Данные рентгенофазового анализа смеси W—Cu<sub>2</sub>O, восстановленной при 650 °C (рис. 2,  $\delta$ ), свидетельствуют о неполном ее восстановлении в выбранных условиях, поскольку на рентгенограмме присутствуют рефлексы от оксида вольфрама. Это подтверждает и характер распределения меди в виде изолированных глобул на поверхности частиц вольфрама пластинчатой формы (рис. 3, *a*). Причиной недовосстановления, очевидно, была повышенная влажность водорода. Частично это способствовало также образованию агломератов из компонентов смеси (рис. 3, *a*, *справа*), чего не наблюдалось до восстановления, хотя в соответствии с работой [34] формирование агломератов из дисперсно распределенных W и Cu является характерным при восстановлении вольфрамата меди.

Химический состав и величины удельной поверхности порошков на разных этапах изготовления шихты W—Си приведены в табл. 1. Повышение содержания углерода и кислорода в порошке вольфрама после 48 ч размола произошло, видимо, вследствие неполного удаления ацетона при сушке порошка. Из приведенных данных закономерно следует, что высокодисперсный порошок Cu<sub>2</sub>O значительно повысил удельную поверхность смеси порошков. При этом содержание углерода и кислорода в ней возросло — частично за счет остатков ацетона, однако количество



Рис. 3. Микроструктура смеси W—Си, восстановленной при T = 650 (*a*) и 850 °С (*б*): *слева* — глобулярные частицы меди на поверхности вольфрама; *справа* — агломераты W—Си.

Порошок	Содержан	S,	
порошок	С	$O_2$	м <sup>2</sup> /г
W исходный	0,02	0,2	0,05
W после 48 ч размола	0,12	0,5	0,95
W—Си <sub>2</sub> О (смесь высушена)	0,31	1,2	3,59
W—Си (смесь восстановлена при 650 °С)	0,08	0,23	0,69

Таблица 1. Химический состав и удельная поверхность S порошков в процессе изготовления шихты W—Cu

кислорода определяется преимущественно его содержанием в составе оксида. Восстановление смеси в водороде привело к повышению ее чистоты по кислороду и углероду, а удельная поверхность смеси существенно уменьшилась в результате агломерирования (рис. 3, *a*, *справа*).

В связи с неудовлетворительными результатами проведено дополнительное восстановление смеси в водороде при температуре 850 °С — как принято в производстве дисперсного порошка вольфрама, путем восстановления его триоксида WO<sub>3</sub> [34]. На рис. 3,  $\delta$  видно, что повышение температуры способствовало улучшению смачиваемости вольфрама медью, однако полного растекания меди все же не произошло. Очевидно, поверхность W осталась частично недовосстановленной, хотя на рентгенограмме от этой партии смеси рефлексы оксида вольфрама не зафиксированы.

Образцы из окончательно восстановленной смеси изготавливали методом УС в вакууме в интервале температур 850-1050 °C. Их плотность повышалась с ростом температуры процесса и при T = 1050 °C составляла 13,47 г/см<sup>3</sup> (95,3% от теоретической).

Микроструктура изготовленных образцов была без заметных пор, но в ней наблюдались участки локальной неоднородности (рис. 4), что иногда имеет место при жидкофазном спекании дисперсных композитов W—Cu [24]. В данном случае это может быть вызвано облегченным спеканием между собой активированных размолом частиц вольфрама пластинчатой формы (рис. 4, *a*, *б*), вследствие чего медь, имеющая повышенную текучесть, выдавливается в соседние области, где образуются зоны с повышенной ее концентрацией (рис. 4, *в*). Распределение фаз в основной структуре образца характеризуется большей равномерностью, хотя и с довольно мелкими областями неоднородности (рис. 4, *г*), но при этом тонкие прослойки меди между вольфрамовыми частицами все же остаются (рис. 4, *б*).

Неравномерность распределения компонентов в структуре образцов, изготовленных в выбранных условиях, вызвала необходимость корректирования условий восстановления смеси. Как уже сообщалось, анализ результатов исследований приводит к выводу, что однородную и плотную структуру композита W—Си без активаторов спекания можно получить лишь при использовании высокодисперсного порошка W. В этом случае облегчается формирование медной сетки, блокирующей контактирование частиц вольфрама между собой [16]. К тому же в этих работах уплотнение образцов выполняли жидкофазным спеканием, которое обычно предусматривает использование высоких температур. В то время как в настоящей работе исследовали условия получения плотных образцов из композиции



Рис. 4. Неоднородность структуры образца, изготовленного методом УС в вакууме при T = 1050 °C:  $a, \delta$  — фаза, обогащенная вольфрамом; e — фаза, обогащенная медью; c — равномерное распределение фазовых составляющих.

W—Си твердофазным спеканием. Известно, что для восстановления вольфрама из его оксидов в некоторых случаях применяют углерод, но преимущественно в технологии получения карбида вольфрама. Поскольку импульс механического нагружения в процессе ударного спекания является кратковременным (≈5 мс), формирования карбидов можно избежать. При этом дисперсный углерод должен способствовать дополнительному восстановлению составляющих композита и в то же время предотвращать образование связей W—W и Cu—Cu. Для проверки возможности использования углерода при спекании композита W—Cu проведена серия экспериментов с применением раствора сахарозы.

Как показали исследования, предварительный прогрев образцов в интервале температур 890—950 °С в течение 1 ч в вакууме с последующим УС не устраняет формирования неоднородности структуры композита, однако с повышением количества восстановителя она становится менее существенной (рис. 5). В то же время без предварительного прогрева неод-



Рис. 5. Микроструктура образцов, уплотненных с предварительным прогревом и введением 2,84 (*a*) и 3,26% (мас.) (б) сахарозы. x125.

нородность структуры образцов не обнаруживали даже при меньшем количестве восстановителя (рис. 6).

Анализ микрофотографий, приведенных на рис. 6, свидетельствует, что сахароза в широком диапазоне ее содержания в композиции способствует равномерному распределению фазовых составляющих. Однако полное разложение этого органического соединения, очевидно, происходит тогда, когда внешние слои образцов уже достаточно уплотнены, вследствие чего в структуре материала формируется пористость (рис. 6, *a*, *e*, *d*). Действительно, технологический опыт изготовления деталей из композиций, в состав которых входят компоненты с разной пластичностью, показывает, что при их прессовании более пластичная составляющая частично выдавливается на поверхность детали, где она довольно быстро уплотняется как под механическим нагружением, так и во время спекания. Это усложняет удаление газов и летучих примесей из объема прессовок.

Замена сахарозы углеродом в виде дисперсной сажи не обеспечивает ее равномерного распределения в структуре материала, особенно при увеличении содержания этого компонента, склонного к агломерации (рис. 7).



Рис. 6. Микроструктура образцов, уплотненных без предварительного прогрева. Количество сахарозы, % (мас.):  $a, \delta - 2,2; e, z - 5,2; d, e - 8,2; a, e - x125; \delta, c, e - x3000; d - x50.$ 

Вследствие этого отдельные достаточно крупные включения неметаллической фазы снижают прочность и пластичность композита, хотя его твердость остается при этом еще довольно высокой (табл. 2). Из табл. 2 следует, что при низком содержании сахарозы (2,2%) свойства спеченных образцов (γ, ρ, σ) зависят от среды УС. Применение аргона лишь на этапе восстановления оказалось более эффективным, чем в случае постоянной среды в течение всего процесса. В целом, независимо от условий УС плотность образцов оказывается достаточно высокой (94-98%), а электропроводность — ниже теоретической. Причиной, очевидно, является тонкопластинчатая форма активированных размолом частиц вольфрама в композите. Под действием кратковременной импульсной нагрузки такие частицы спекаются довольно легко, формируя структуру, близкую к каркасной (рис. 6, б, г, е), что значительно сильнее влияет на снижение электропроводности, чем остаточная пористость образцов. В то же время механические свойства экспериментальных образцов существенно превышают соответствующие значения, указанные не только в технической документации [13], но и в литературных источниках, в том числе посвященных исследованию микро- и нанодисперсных композитов W—Cu [5, 9]. Так, техническими условиями на контакт-детали КМК-Б25 из композиции W—30% (мас.) Си (≈50% (об.) Си), выпускаемые ЗАО "Электроконтакт" (РФ) [13], предусмотрен следующий уровень свойств: плотность — (13,8—14,8)·10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup>; твердость *НВ* — 1800—2200 МПа; р — ≤8 мкОм∙м.

Изучение поверхности излома образцов при испытаниях на изгиб подтвердило, что при общем хрупком разрушении материал проявляет довольно заметную пластичность (рис. 6, a-e), в то время как твердый восстановитель (сажа), ослабляя связь между металлическими фазами, препятствует передаче нагрузки на основу (рис. 6, e). Рентгенофазовый анализ образцов, спеченных с использованием раствора сахарозы, показал, что в процессе их уплотнения методом УС в структуре композита карбиды вольфрама не образуются (рис. 8) — очевидно, за счет кратковременности импульса нагружения.

Таким образом, оптимальными условиями изготовления опытных образцов методом УС в вакууме являются проведение процесса без предварительного прогрева при T = 900-1000 °C с использованием в качестве восстановителя раствора сахарозы (5—8%). Отклонение условий



Рис. 7. Микроструктура образцов из композита W—Cu, изготовленных с добавлением 1,67 (*a*) и 2,5% (мас.) ( $\delta$ ) дисперсной сажи: *a* — x50;  $\delta$  — x125.

Номер	Количество	<i>T</i> (°С), среда			ρ,		
образца	восстанови- теля, % (мас.)	нагре- ва	прессо- вания	γ, г/см <sup>3</sup>	мкОм· см	σ <sub>изг</sub> , МПа	<i>НV</i> , МПа
1	Без восстано- вителя		1050, вакуум	13,47	5,63	845	3112
2	2,8% сахарозы	890	900, вакуум	14,18	6,42	1579	3683
3	2,8% сахарозы	950	950 вакуум	13,95	6,13	1427	3293
4	2,2% сахарозы		900, вакуум	12,46	7,97	508	3342
5	2,2% сахарозы		900, аргон	12,68	7,16	707	3434
6	2,2% сахарозы	_	900, вакуум- аргон- вакуум	13,57	6,85	1361	3810
7	5,2% сахарозы		1000, вакуум- аргон- вакуум	13,69	5,58	1171	3177
8	8,2% сахарозы		900, вакуум	13,89	6,61	1170	3176
9	11,2% сахарозы		900, вакуум	13,57	5,56	1034	2946
10	1,67% сажи		950, вакуум	13,41	5,31	1145	3081
11	2,5% сажи		900, вакуум	13,36	5,99	981	2806

Таблица 2. Свойства экспериментальных образцов из композиции W—Cu

УСП от оптимальных либо не устраняет формирования неоднородности структуры материала, либо ведет к снижению характеристик образцов (плотности, пластичности, электропроводности).

Влияние электродугового разряда на рабочие поверхности электродов, изготовленных из опытных образцов, изучали при действии на них 30 импульсов тока силой 30 А. Электроды имели форму параллелепипедов размером 4x4x12 мм. Направление их рабочих поверхностей совпадало с поперечным сечением заготовки, где в структуре материала плоские частицы вольфрама располагались торцевой стороной (рис. 6, *б*, *г*, *е*). Дугу зажигали в воздухе между неохлаждаемыми электродами, расстояние между ними составляло 2 мм. Типичные участки рабочих поверхностей электродов после испытаний представлены на рис. 10.

Микрофотографии рабочих поверхностей электродов свидетельствуют, что под действием импульсов тока происходит испарение меди как с анода, так и с катода. При этом эрозионное разрушение электродов на разных участках их поверхностей имеет схожий характер. Значительную **84** 



Рис. 8. Поверхности излома образцов W—Cu № 8 (*a*), 7 (*б*), 11 (*в*, *г*) (нумерацию см. в табл. 3).

Рис. 9. Рентгенограмма образца, полученного методом УС с использованием 8,2% (мас.) сахарозы.

площадь (преимущественно на периферии каждого из электродов) занимает слой спеченного пористого вольфрама в виде корки (рис. 10, *a*), что обычно наблюдается при работе вольфрамо-медных контактов и электродов. В то же



время на участках относительно слабого теплового воздействия разряда остаются следы оголенных пластинчастых частиц вольфрама, не подвергшихся плавлению (рис. 10, e). Обеднение медью различных областей ведет к локализации разряда на ребрах частиц вольфрама, что вызывает их плавление и последующую кристаллизацию. Форма кристаллов вольфрама зависит от условий нагрева и охлаждения. Так, перекристаллизация вольфрама вблизи слабого очага воздействия разряда (рис. 10, e) осуществлялась явно не прямым нагревом плазмой дуги. Скорее всего, это происходило за счет тепла, отводимого от соседнего очага поражения, в результате чего сформировались кристаллы полигональной и частично кубической формы (рис. 10, e). Концентрация тепловой мощности дуги на отдельных участках поверхности вызывает повышение подвижности расплава, который при охлаждении кристаллизуется в виде полых трубок в основном квадратного сечения (рис. 10, d, x, 3). Наблюдаемые стадии кристаллизации расплава дают основание предпола-



Рис. 10. Виды электроэрозионного разрушения электродов: *слева* — катод; *справа* — анод; *а*—*к* — см. в тексте.

гать, в указанных условиях формируются монокристаллы вольфрама, хотя, по-видимому, этот процесс сдерживается нестационарными условиями дугового разряда. В то же время медь обнаруживается на поверхности электродов либо в виде расплава, выдавленного из очага поражения (рис. 10, u), либо в виде капель, образовавшихся при конденсации из паровой фазы (рис. 10,  $\kappa$ ).

#### Выводы

Исследовано влияние условий спекания на структуру и свойства композиционного материала W—50% (об.) Си, изготовленного с использованием активированного размолом порошка вольфрама и дисперсного порошка Си<sub>2</sub>O. Установлено, что метод УС позволяет получить плотные образцы из исследуемой композиции твердофазным спеканием в вакууме при  $T \leq 1000$  °C — без карбидизации вольфрама.

Показано, что применение раствора сахарозы в процессе УС обеспечивает дополнительное восстановление композита и препятствует образованию в нем связей W—W и Cu—Cu. Это способствует равномерному распределению компонентов в структуре материала.

Обнаружено формирование различных типов кристаллов вольфрама при его перекристаллизации из расплава, образующегося под действием дугового разряда. Влияние условий кристаллизации на структуру формирующихся кристаллов W требует проведения дополнительных исследований.

Полученные результаты подтверждают перспективность применения активированного размолом порошка W как при изготовлении деталей из композиции W—Си с повышенными механическими свойствами (в частности, сварочных электродов), так и для снижения энергозатрат в процессе уплотнения заготовок, спрессованных из порошка вольфрама.

- 1. *Диаграммы состояния двойных металлических систем* / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1997. — Т. 2. — 1024 с.
- 2. *Найдич Ю. В.* Изучение роли капиллярных явлений в процессе уплотнения при спекании в присутствии жидкой фазы / Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко, В. Н. Еременко // Порошковая металлургия. 1964. № 1. С. 5—11.
- Gomes U. U. On sintering of W—Cu composite alloys / U. U. Gomes, F. A. da Costa, A. G. P. da Silva // Refractory Metalls & Hard Mater. — 2001. — 1. — P. 177—189.
- 4. *Найдич Ю. В.* Исследование процесса уплотнения при жидкофазном спекании под давлением в системе вольфрам—медь / Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко, В. А. Евдокимов // Порошковая металлургия. 1974. № 1. С. 34—39.
- Daren Li. Research on the densification of W—40% (wt.) Cu by liquid sintering and hot-hydrostatic extrusion / [Li Daren, Liu Zuyan, Yu Yang, Wang Erde] // Refractory Metals & Hard Mater. — 2008. — 26. — P. 286—289.
- Bhalla A. K. A comparative assessment of explosive and other methods of compaction in the production of tungsten-copper composites / A. K. Bhalla, J. D. Williams // Powder Metallurgy. — 1976. — No. 1. — P. 31—37.
- Shao F. Microstructure evolution of W—Cu alloy wire after hot-swaging / [F. Shao, W. Chen1, H. Zhang1, B. Ding] // Mater. Sci. and Appl. — 2012. — 3. — P. 157—162.
- 8. *Stevens A. J.* Powder-metallurgy solutions to electrical-contact problems // Powder Metallurgy. 1974. No. 17. P. 331—346.
- 9. Материалы из вольфрам-меди (WCu) для дугогасящих контактов / www.plansee.com.
- Еременко В. Н. Растворимость вольфрама в медно-никелевых расплавах / В. Н. Еременко, Р. В. Минакова, М. М. Чураков // Порошковая металлургия. — 1977. — № 4. — С. 55—58.

- Hamidi A. G. Tungsten-copper composite production by activated sintering and infiltration / A. G. Hamidi, H. Arabi, S. Rastegari // Refractory Metals and Hard Mater. — 2011. — 29. — P. 538—541.
- Пат. 2243855 РФ. Способ изготовления изделий на основе псевдосплава вольфрам—медь / [А. П. Мухортов, А. М. Лебедев, А. С. Шевченко и др.] — Опубл. 2005.01.10.
- 13. *ТУ 303-89 ИЛГТ. 711711.004 ТУ*. Контакт-детали металлокерамические на основе вольфрама. Взамен ГОСТ 13333-83; Введ. 01.07.89. 41 с.
- Паничкина В. В. Жидкофазное спекание высокодисперсных смесей вольфрам медь / В. В. Паничкина, М. М. Сиротюк, В. В. Скороход // Порошковая металлургия. — 1982. — № 6. — С. 27—31.
- Amirjan M. Evaluation of microstruc-ture and contiguity of W/Cu composites prepared by coated tungsten powders / M. Amirjan, K. Zangeneh-Madar, N. Parvin // Refractory Metals and Hard Mater. — 2009. — 27. — P. 729—733.
- Costa F. A. da. The influence of the dispersion technique on the characteristics of the W—Cu powders and on the sintering behavior / F. A. da Costa, A. G. P. da Silva, U. U. Gomes // Powder Technology. — 2003. — 134. — P. 123—132.
- Maneshian M. H. Structural changes during synthesizing of nanostructured W— 20% (wt) Cu composite powder by mechanical alloying / M. H. Maneshian, A. Simchi, Z. R. Hesabi // Mater. Sci. and Engineering. — 2007. — 445-446. — P. 86—93.
- Nicolicescu C. Researches regarding the elaboration of W—Cu nanocomposites powders / [C. Nicolicescu, C. I. Ciupitu, I. Stefan et al.] // Optoelectronics and Advanced Mater. — Rapid Communications. — 2010. — 4, No. 9. — P. 1408—1414.
- Alam S. N. Synthesis and characterization of W—Cu nanocomposites developed by mechanical alloying // Mater. Sci. and Engineering. A. — 2006. — 433, is. 1—2. — P. 161—168.
- Raghu T. Synthesis of nanocrystalline copper-tungsten alloys by mechanical alloying / [T. Raghu, R. Sundaresan, P. Ramakrishnan, T. R. Rama Mohan] // Ibid. — 2001. — 304–306. — P. 438–441.
- Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск : Наука, 1986. — 305 с.
- 22. *Кузьмина В. П.* Механохимическая активация полупродуктов для сухих строительных смесей // Современные технологии строительной химии. К., 2005. С. 84—88.
- Пауль А. В. Исследование процессов деформации порошка карбида вольфрама, подвергнутого измельчению в шаровой мельнице / [А. В. Пауль, С. Ф. Гнюсов, Ю. Ф. Иванов и др.] // Изв. вузов. Физика. — 1992. — № 5. — С. 62—67.
- 24. *Павлов И. М.* Хладноломкость и структура вольфрама / И. М. Павлов, Е. В. Ушаков, Е. К. Дробышева. М. : Наука, 1984. 126 с.
- 25. Волкогон В. М. Влияние сдвиговых напряжений на полиморфные превращения в вюртцитном нитриде бора // Сверхтвердые материалы. 1993. № 3. С. 19—22.
- 26. Волкогон В. М. Особенности прокатки порошков вюртцитного нитрида бора // Там же. 1993. № 2. С. 38—41.
- 27. Олейник Г. С. Структурные превращения в частицах вюртцитного нитрида бора при прокатке / Г. С. Олейник, В. М. Волкогон, С. К. Аврамчук // Порошковая металлургия. 2002. № 5. С. 26—35.
- 28. Волкогон В. М. Влияние предварительной обработки порошка прокаткой на фазовое превращение вюртцит—сфалерит при спекании гексанита-Р / В. М. Волкогон, Г. С. Олейник // Там же. 2003. № 1. С. 22—31.
- 29. Катрус О. А. Влияние прокатки на структуру и свойства порошка нитрида алюминия и горячепрессованного материала на его основе / [О. А. Катрус, Ю. Г. Ткаченко, Г. С. Олейник и др.] // Там же. — 1992. — № 3. — С. 41—44.
- Осипова И. И. Влияние обработки в валках на структуру и свойства порошка нитрида кремния и шихты на его основе / [И. И. Осипова, О. А. Катрус, О. Н. Григорьев и др.] // Там же. — 1995. — № 3/4. — С. 14—19.

- Григорьев О. Н. Влияние шарового размола на структурные характеристики порошка вольфрама / [О. Н. Григорьев, Л. А. Крячко, Н. Д. Бега и др.] // Электронная микроскопия и прочность материалов. — 2013. — Вып. 19. — С. 114—122.
- 32. Лаптев А. В. Возможности метода высокоэнергетического горячего прессования в вакууме для создания материалов с ультратонкой структурой и высокой прочностью // Порошковая металлургия. 2001. № 3/4. С. 8—18.
- Li Yu. Properties of W—Cu composite powder produced by a thermo-mechanical method / Yu. Li, X. Qu, Z. Zheng // Refractory Metals and Hard Mater. 2003. 21. P. 259—264.
- 34. Электронный учебно-методический комплекс "Процессы порошковой металлургии": http://files.lib.sfukras.ru/ebibl/umkd/63/u\_lectures.pdf.

# Структура і властивості композита W—50% (об.) Си, одержаного із застосуванням порошку вольфраму, активованого розмелом у шаровому млині

Л. О. Крячко, А. В. Лаптєв, О. І. Толочин, М. Д. Бега, Я. І. Євич, М. Є. Головкова, А. В. Лебідь

Вивчено умови ущільнення зразків із суміші W—50% (об.) Си, виготовленої із застосуванням порошку вольфраму, активованого розмелом в шаровому млині. Методом ударного спікання в діапазоні T = 900—1000 °C з використанням в якості відновлювача розчину сахарози із вказаної шихти одержано зразки з рівномірною структурою, відносною щільністю 97—98,3% і підвищеними механічними характеристиками ( $\sigma_{32}$  = 1170 МПа, HV = 3176 МПа). Виявлено різні форми кристалізації W з розплаву, що утворюються під дією дугового розряду на поверхні електродів з досліджуваної композиції.

**Ключові слова:** композиційний матеріал, активований розмелом порошок вольфраму, ударне спікання, мікроструктура композита W—Си, робоча поверхня електродів.

# The structure and properties of the composite W—50% (vol.) Cu, prepared using a tungsten powder, activated by grinding in a ball mill

# L. A. Kryachko, A. V. Laptev, A. I. Tolochin, N. D. Bega, Ya. I. Yevich, M. Ye. Golovkova, A. V. Lebed

The conditions for sealing samples of the mixture W—50% (vol.) Cu made using tungsten powder activated by grinding in a ball mill were studied. Impact sintering in a range of  $T = 900-1000 \ 0C$ , using sucrose as a reductant from said charge received the samples with a uniform structure, 97—98,3% relative density and improved mechanical characteristics  $(R_{bm} = 1170 \ MPa, HV = 3,176 \ MPa)$ . Found various forms W crystallization from a melt formed by the action of the arc on the electrode surface of the test composition.

*Keywords:* composite material, activated by grinding tungsten powder, impact hot pressing, *W*—*Cu* composite microstructure, working electrode surface.