

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-28-33

Получение и свойства композиционных материалов из смеси механически легированных гранул и медного порошка

© 2015 г. В.А. Довыденков, А.В. Довыденкова, М.В. Ярмольк

Поволжский государственный технический университет (ПГТУ), г. Йошкар-Ола

ООО «Наномет», г. Йошкар-Ола

ЗАО «Завод металлокерамических материалов «Метма», г. Йошкар-Ола

Статья поступила в редакцию 02.04.15 г., доработана 29.04.15 г., подписана в печать 04.05.15 г.

Из порошков меди, ее оксида, алюминия и графита методом механического легирования в атриторе в воздушной среде изготовлены гранулы размером 45–315 мкм. Их структура представляет собой медную основу с размером зерен 150–300 нм, по границам которых расположены включения фазы γ - Al_2O_3 размерами 30–60 нм и небольшие количества промежуточной фазы $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ и углерода. Микротвердость гранул находится в пределах 1500–2100 МПа. Путем двукратного прессования–спекания смеси медного порошка и механолегированных гранул получены образцы композиционных материалов с содержанием гранул 30, 50 и 70 мас.%. Исследовались их механические свойства, электропроводность и структура в зависимости от температуры спекания и количества гранул. При различных содержаниях гранул свойства материалов, спеченных при 900 °С, изменяются в следующих пределах: электропроводность – 55±70 % от электропроводности меди марки М1, твердость – 60–93 НВ, предел прочности на растяжение – 150±230 МПа. При этом прочность и твердость при увеличении массовой доли гранул возрастают, а электропроводность – снижается. Структура материала, содержащего 30 % гранул, представляет собой медную матрицу с включениями на основе гранул, микротвердость которых составляет 1150–1700 МПа. В образцах, в составе которых присутствует 70 мас.% гранул, образуется каркас, заполненный медной фазой. Твердость материала с массовой долей гранул 50 % после нагрева в течение 120 мин при $t = 900$ °С уменьшается менее чем на 15 %.

Ключевые слова: механическое легирование, гранулы, медный порошок, композиционный материал, электропроводность.

Довыденков В.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и машиностроения ПГТУ (424000, Респ. Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3), директор ООО «Наномет» (424008, Респ. Марий Эл, г. Йошкар-Ола, ул. Панфилова, 41). Тел.: (8362) 41-42-99. E-mail: ya.dovydenkov@yandex.ru.

Довыденкова А.В. – канд. техн. наук, ген. директор ЗАО «Завод металлокерамических материалов «Метма» (424007, Респ. Марий Эл, г. Йошкар-Ола, Россия, ул. Крылова, 53а). Тел.: (8362) 49-55-50. E-mail: pm@metma12.ru.

Ярмольк М.В. – аспирант кафедры материаловедения и машиностроения ПГТУ, инженер-технолог ЗАО «Метма». Тел.: (8362) 49-55-49. E-mail: milayr@mail.ru.

Для цитирования: Довыденков В.А., Довыденкова А.В., Ярмольк М.В. Получение и свойства композиционных материалов из смеси механически легированных гранул и медного порошка // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 28–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-28-33.

Dovydenkov V.A., Dovydenkova A.V., Yarmolyk M.V.

Fabrication and properties of composite materials from the mixture of mechanically alloyed granules and copper powder

Granules 45–315 μm in size are fabricated from powders of copper, its oxide, as well as aluminum and graphite by mechanical alloying in the attritor in air medium. Their structure represents a copper base with the grain size of 150–300 nm bordered by inclusions of the γ - Al_2O_3 phase 30–60 nm in size and small amounts of the $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ phase and carbon are arranged. Microhardness of granules is in limits of 1500–2100 MPa. The samples of composite materials with the content of granules of 30, 50, and 70 wt.% are prepared by double compaction–sintering of a mixture of copper powder and mechanically alloyed granules. Their mechanical properties, electrical conductivity, and structure are investigated depending on the sintering temperature and amount of granules. Depending on the content of granules, properties of materials sintered at 900 °C, vary in the following limits: electrical conductivity is 55–70 % of electrical conductivity of copper of brand M1, hardness 60–93 HB, and tensile yield strength is 150–230 MPa. The strength and hardness increase with an increase in the weight fraction of granules, while electrical conductivity decreases. The structure of the material containing 30 % granules represents a copper matrix with granule-based inclusions, microhardness of which is 1150–1700 MPa. A skeleton filled with a copper phase is formed in the samples containing 70 % granules. Hardness of the material with a weight fraction of granules of 50 % decreases less than by 15 % after annealing at 900 °C for 120 min.

Keywords: mechanical alloying, granules, copper powder, composite material, electrical conductivity.

Dovydenkov V.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of material science and machine building, Volga State University of Technology (424000, Rep. Mari El, Yoshkar-Ola, Lenin sq., 3), director of LLC Nanomet (424008, Rep. Mari El, Yoshkar-Ola, Panfilov str., 41). E-mail: ya.dovydenkov@yandex.ru.

Dovydenkova A.V. – Cand. Sci. (Tech.), general director of CJSC Metma (424007, Rep. Mari El, Yoshkar-Ola, Krylov str., 53-a) E-mail: pm@metma12.ru.

Yarmolyk M.V. – postgraduate student, Department of material science and machine building, Volga State University of Technology, production engineer, CJSC Metma. E-mail: milayr@mail.ru.

Citation: Dovydenkov V.A., Dovydenkova A.V., Yarmolyk M.V. Poluchenie i svoystva kompozitsionnykh materialov iz smesi mekhanicheski legirovannykh granul i mednogo poroshka. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 4. P. 28–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-28-33.

Введение

Создание новых контактных материалов на основе меди с высокой электропроводностью и одновременно повышенной жаропрочностью до сих пор остается актуальной задачей [1–6]. Известно, что увеличение дисперсности структуры чистой меди эту проблему не решает. Так, нанокристаллическая медь способна к рекристаллизации уже при комнатной температуре [7]. В работах [2–6] показано, что данная задача может быть решена путем создания в меди субмикроструктурной структуры, границы зерен в которой закреплены наноразмерными кластерами оксидов, карбидов, нитридов или углерода. Такие материалы могут иметь температуру рекристаллизации более $0,8t_{пл}$ и отличаются высокой структурной и термомеханической стабильностью [8–12].

Метод механического легирования (МЛ) широко применяется для получения термически стабильных материалов с наноразмерной структурой и представляет собой высокоэнергетический процесс многократно повторяющегося цикла агломерации—разрушения частиц металлического порошка. При этом под воздействием механической энергии помольных тел происходят значительное уменьшение размера зерен, формирование новых поверхностей, накопление дислокаций и других дефектов, ускорение твердофазных химических реакций с образованием наноразмерных твердых растворов и аморфных фаз.

Дополнительный высокотемпературный отжиг, осуществляемый с целью дегазации и окончательного прохождения твердофазных реакций, способствует формированию необходимой структуры. Например, обработка в окислительной атмосфере механически легированного сплава меди с алюминием приводит к внутреннему окислению последнего и обеспечивает высокие электрические и механические свойства материала в целом [6, 11–13]. Дисперсно-упрочненный сплав меди, полученный МЛ смеси медного порошка с алюминием, углеродом и оксидом меди с последующим высокотемпературным отжигом, во время которого происходят захват алюминием атомов кислорода и восстановление оксида меди, эффективно применяется для изготовления электрических контактов,

сварочных наконечников, износостойких деталей машин [8].

Данные материалы имеют субмикроструктурную структуру с нанодисперсными включениями, обеспечивающую совокупность полезных свойств, таких как высокая электропроводность, низкая адгезионная способность, повышенные твердость, прочность, жаропрочность (температура рекристаллизации $870\text{ }^{\circ}\text{C}$) и износостойкость в условиях скользящего электрического контакта, позволяющих эффективно работать в условиях повышенных температур, больших токовых и механических нагрузок [14–16].

Однако при всех достоинствах существуют по крайней мере три основных недостатка процесса механического легирования — высокая стоимость конечного изделия, сложность при формировании и загрязненность продуктами реакции и веществами помольных тел [17]. Высокая стоимость обусловлена, в том числе, большими энерго- и трудозатратами при компактировании, заключающемся в высокотемпературной обработке давлением, а также значительным количеством отходов при изготовлении конечных изделий механообработкой. Все это сдерживает широкое применение материалов данного класса в промышленности.

Новые возможности возникают при использовании механолегированных гранул как элемента композиции в комплексе с медным порошком. Воздействие высоких температур в процессе спекания, безусловно, приводит к структурным изменениям в гранулах, поэтому в ходе исследования особое внимание оказано влиянию температуры спекания на структуру и свойства гранул в составе композиции.

Цель настоящей работы — изучение свойств композиционных материалов, полученных из смесей механолегированных гранул и медного порошка, в зависимости от температуры спекания и рецептуры.

Методика проведения эксперимента

Гранулы механолегированной меди получены путем обработки в атриторе порошков меди, алюминия, графита и оксида меди в течение 60 мин при удельной энергии $2,5\text{ кВт/кг}$. По окончании основного времени МЛ в атритор вводился медный порошок марки ПМВД-1 и проводилась

дополнительная обработка смеси в течение 15 мин. Химико-термический отжиг гранул осуществлялся при температуре 870 °С. Состав загружаемых в аттритор компонентов приведен ниже, мас. %:

Алюминий ПП-1	0,5
Графит ГК-3	0,5
Оксид меди (ЧДА)	2,7
Медь ПМВД-1	6
Медь ПМС-1	ост.

Сухим смешиванием гранул с медным порошком марки ПМС-1 и стеаратом цинка (0,5 мас. %) получены смеси с количеством гранул 30, 50 и 70 мас. %. Из каждого состава изготавливались бруски размером 10×10×55 мм по следующей схеме:

- 1) прессование при давлении $P = 600$ МПа;
- 2) спекание в среде эндогаза в течение 1,5 ч при $t = 900$ °С. Образцы, содержащие 50 мас. % гранул, спекались при $t = 800, 850, 900, 950$ и 1000 °С;
- 3) второе прессование при $P = 700$ МПа;
- 4) второе спекание в среде эндогаза при $t = 870$ °С.

На полученных образцах определялись электропроводность 4-зондовым методом, твердость методом Бринелля и микротвердость на микротвердометре ПМТ-3 при нагрузке 10 г. Микроструктура исследовалась на оптическом микроскопе «Polivar-Met» с возможностью вывода изображения на цифровой фотоаппарат, а также методом зондовой микроскопии поверхности шлифа с помощью оборудования «Нано Лаборатория Интегра Прима». Для оценки временного сопротивления разрыву (σ_b) из брусков методом механической обработки изготавливались образцы с рабочей длиной 25 мм и диаметром 5 мм. Температура рекристаллизации определялась как температура, при которой происходит падение твердости на 15 % после отжига образцов в течение 2 ч. Размер гранул оценивали с применением ситового анализа.

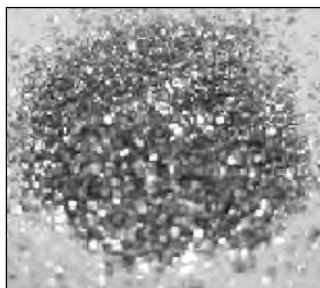


Рис. 1. Гранулы после механического легирования (×2)

Рис. 1. Гранулы после механического легирования (×2)

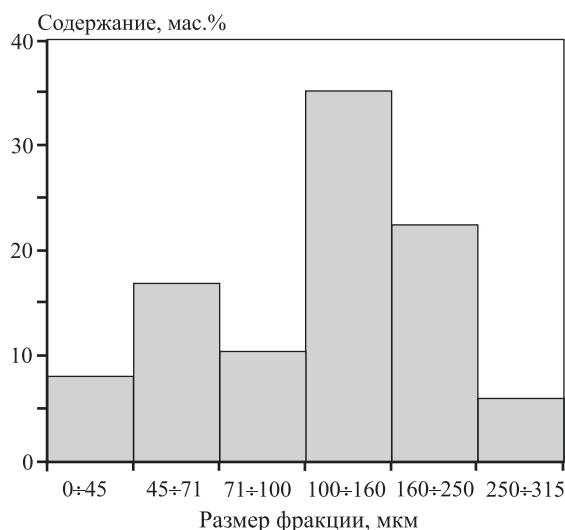


Рис. 2. Диаграмма гранулометрического состава механолегированных гранул

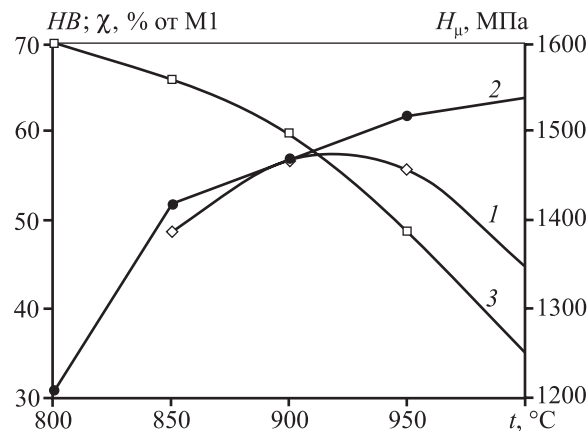


Рис. 3. График зависимости твердости (1), электропроводности (2) относительно электропроводности меди М1 и микротвердости (3) образцов, содержащих 50 мас. % гранул, от температуры спекания

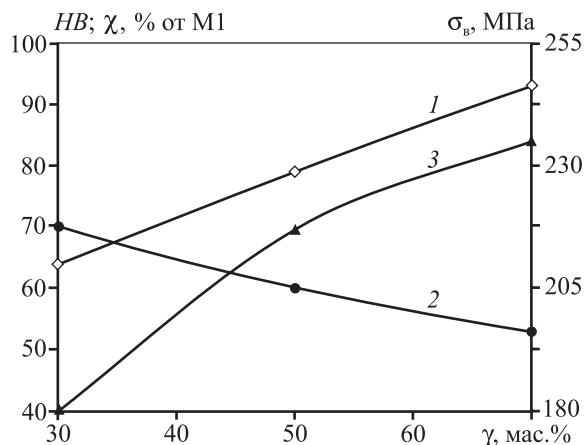


Рис. 4. Твердость (1), электропроводность (2) относительно электропроводности меди М1 и прочность (3) композиционного материала в зависимости от содержания гранул в его составе

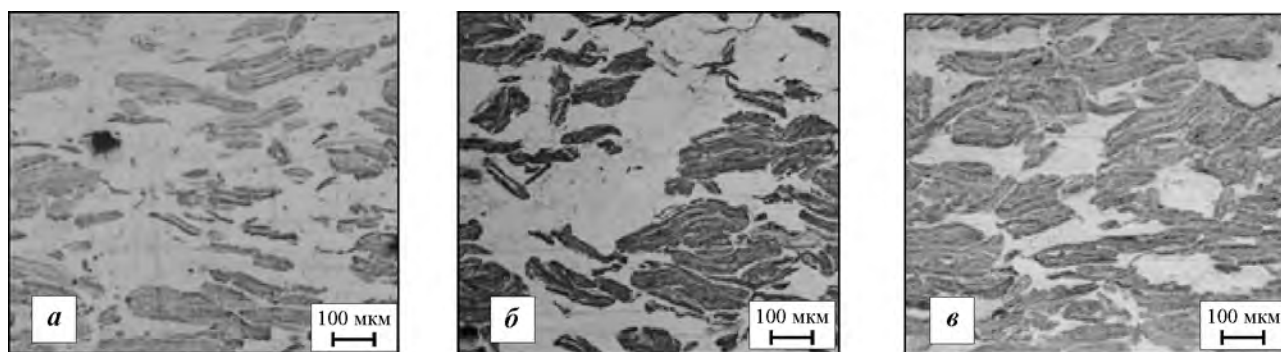


Рис. 5. Микроструктура композиционных материалов с разным содержанием гранул
а – 30 мас.%, б – 50, в – 70

Результаты и их обсуждение

Гранулы механолегированной меди (рис. 1) имеют чешуйчатую форму, их размер находится в интервале 45–315 мкм при среднем значении 119 мкм (рис. 2), а микротвердость составляет 1500–2100 МПа. Исследования [16], выполненные с применением просвечивающей электронной микроскопии, показали, что структура гранул представляет собой зерна матричного металла размером 150–300 нм, по границам которых расположены включения фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ величиной 30–60 нм, а также незначительное количество промежуточной фазы $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, в их составе присутствует около 0,08 мас.% углерода.

Графики зависимостей микро- (H_μ) и макро- (HV) твердости, а также относительной электропроводности (χ) от температуры спекания материала с 50 мас.% гранул (рис. 3) показывают наличие критической температуры в районе 900 °С, ниже которой спекание частиц порошковой композиции не происходит. Точка на кривой HV при $t = 800$ °С отсутствует, так как спеченные при этой температуре образцы разрушились при измерении. Микротвердость областей, сформированных на месте первоначальных гранул, на образцах, полученных при $t < 900$ °С, имеет высокие значения, однако их относительная электропроводность и твердость заметно ниже соответствующих показателей у образцов, спеченных при 900 °С.

При $t > 900$ °С одновременно с увеличением электропроводности наблюдается снижение общей твердости образцов и микротвердости об-

ластей, образовавшихся на месте гранул. Таким образом, в дальнейшем образцы спекались при температуре 900 °С.

Графики зависимостей HV , χ и σ_b от соотношения меди и гранул в исходном составе (рис. 4) показывают возрастание механических свойств и снижение относительной электропроводности при увеличении массовой доли гранул (γ).

Микроструктура композиционных материалов представляет собой расположенные в медной матрице твердые слоистые нанокристаллические включения, при увеличении содержания которых образуется непрерывный каркас, заполненный медью (рис. 5).

Микротвердость областей, сформированных на месте первоначальных гранул после прохождения образцами всего цикла изготовления, составляет 1150–1700 МПа.

При 2-часовом отжиге таких образцов с 50 мас.% гранул (рис. 6) падение твердости на 15 % происхо-

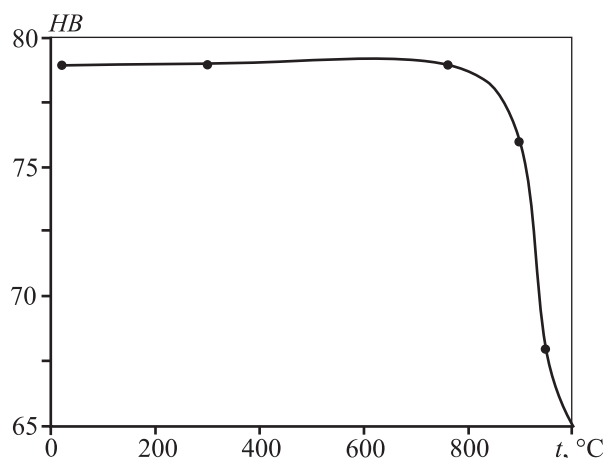


Рис. 6. Изменение твердости при увеличении температуры отжига образцов с 50 мас.% гранул

дит при их нагреве выше 900 °С, что больше температур рекристаллизации горячепрессованных прутков из материалов этого класса.

Заключение

Таким образом, установлена возможность получения композиционных материалов нового класса на основе медного порошка и механолегированных гранул системы Cu—Al—C—O. Определена оптимальная температура их спекания, составляющая 900 °С, ниже которой образцы не спекаются, а выше — происходит рекристаллизация областей, сформированных на месте первоначальных гранул.

Исследования свойств указанных материалов в зависимости от рецептуры показали, что их электропроводность может регулироваться в пределах от 55 до 70 % от электропроводности меди М1, твердость — от 60 до 93 НВ, временное сопротивление разрыву — от 150 до 230 МПа. Отличительной характеристикой полученных композитов является высокая температура рекристаллизации, составляющая более 900 °С. По этому параметру они не уступают свойствам горячепрессованных прутков из гранул.

Для изготовления изделий из указанных материалов могут применяться высокопроизводительные процессы смешивания, автоматического прессования и спекания. Это создает предпосылки для дальнейших работ, направленных на практическое применение полученных результатов.

Литература

1. Ganapathis S., Owen D.M., Chokshi A.H. The kinetics of grain growth in nanostructured Cu // Scripta Met. Mater. 1991. Vol. 25. No. 18. P. 2699—2704.
2. Michalski A., Rosiński M., Siemiaszko D., Jaroszewicz J., Kurzydłowski K.J. Pulse plasma sintering of nano-crystalline Cu powder // Solid State Phenomena. 2006. Vol. 114. P. 239—244.
3. Michalski A., Jaroszewicz J., Rosiński M., Siemiaszko D., Kurzydłowski K.J. Nanocrystalline Cu—Al₂O₃ composites sintered by the pulse plasma technique // Solid State Phenomena. 2006. Vol. 114. P. 227—232.
4. Afshar A., Simchi A. Abnormal grain growth in alumina dispersion strengthened copper produced by an internal oxidation process // Scripta Mater. 2008. Vol. 58. P. 966—969.
5. Afshar A., Simchi A. Flow stress dependence on the grain size in alumina dispersion-strengthened copper with a bimodal grain size distribution // Mater. Sci. Eng. A. 2009. Vol. 518. No. 1. P. 41—46.
6. Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование / Отв. ред. Е.Г. Поляков. М.: Наука, 2005.
7. Gertsman V.Y., Birringer R. On the Room-temperature grain growth in nanocrystalline copper // Scripta Met. Mater. 1994. Vol. 30. No. 5. P. 577—581.
8. Шалунов Е.П., Довыденков В.А. Високоресурсные электроды контактной сварки из медных композиционных материалов с нанодисперсными упрочняющими фазами // Электрические контакты и электроды: Тр. Ин-та проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 2004. С. 190—201.
9. Lovshenko F., Lovshenko G. Mechanically alloyed heat resistant materials. Theory and manufacturing technology // Mater. 14th Sci. Intern. Conf. CO-MA-TECH. Trnava (Slovak Republic), 2006. P. 778—784.
10. Fujimaki Hirohoko, Takaai Tetsuya, Kiuchi Mahabu. Aluminum oxide dispersion strengthened copper by mechanical alloying // Funtai Oyobi Funmatsu Yakin. 1996. Vol. 43. No. 3. P. 377—382.
11. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. N.Y.: Marcel Dekker, 2004.
12. Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф., Хина Б.Б., Ловшенко З.М., Лозиков И.А. Термодинамическое моделирование гетерогенного взаимодействия при механическом легировании в системах на основе меди // Вестн. Белорус.-Росс. ун-та. 2012. No. 1. С. 23—35.
13. Дорофеев Ю.Г., Дорофеев В.Ю. Технологии горячего прессования и деформирования порошковых заготовок // 50 лет порошковой металлургии Беларуси: История, достижения, перспективы / Под ред. А.Ф. Ильющенко, Е.Е. Петюшик, В.В. Савич. Минск: Изд. центр «Книга», 2010. С. 85.
14. Dovydenkov V.A., Simonov V.S., Shalunov E.P., Yarmolyk M.V. Granule formation kinetics in the process of mechanical alloying and their influence upon the properties of materials Cu—Al—O—C and Cu—Ti—C—O // Proc. World Congress PM-2004. Vienna, 2004. Vol. 1. P. 177—180.
15. Довыденков В.А., Ярмольк М.В. Гранулирование композиций на основе меди при реакционном размоле в атмосфере // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2009. No. 3. С. 18—22.

16. Довыденков В.А., Ярмолик М.В., Бувев А.Р., Леухин А.В. Нанокристаллические материалы с термически устойчивой структурой // Изв. вузов. Физ.-мат. науки. Поволжский регион. 2009. No. 2. С. 136—142.
17. Suryanarayana C. Recent developments in mechanical alloying // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. No. 18. С. 203—211.
9. Lovshenko F., Lovshenko G. Mechanically alloyed heat resistant materials. Theory and manufacturing technology: *Mater. 14th Sci. Intern. Conf. CO-MA-TECH*. Trnava (Slovak Republic). 2006. P. 778—784.
10. Fujimaki Hirohoko, Takaai Tetsuya, Kiuchi Mahabu. Aluminum oxide dispersion strengthened copper by mechanical alloying. *Funtai Oyobi Funmatsu Yakin*. 1996. Vol. 43. No. 3. P. 377—382.
11. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. New York: Marcel Dekker, 2004.
12. Lovshenko F.G., Lovshenko G.F., Khina B.B., Lovshenko Z.M., Lozikov I.A. Termodinamicheskoye modelirovaniye geterogennogo vzaimodeystviya pri mechanicheskom legirovaniy v sistemakh na osnove medi [Thermodynamic simulation of heterogeneous interaction on the process of mechanical alloying of the systems based on copper]. *Vestnik Belorussko-Rossiiskogo Univesiteta*. 2012. No. 1. С. 23—35.
13. Dorofeev Yu.G., Dorofeev V.Yu. Tekhnologii goryachego pressovaniya i deformirovaniya poroshkovykh zagotovok In: *50 let poroshkovoy metallurgii Belarusi: Istoriya, dostizheniya, perspektivy* [Technology of hot pressing and deformation powder blanks. In: *50 years of powder metallurgy of Belarus: history, achievements and prospects*]. Eds. A.F. Ilyushchenko, Ye.Ye. Petyushik, V.V. Savich. Minsk: Izdatelskiy tsentr «Kniga», 2010. P. 85.
14. Dovydenkov V.A., Simonov V.S., Shalunov E.P., Yarmolyk M.V. Granule formation kinetics in the process of mechanical alloying and their influence upon the properties of materials Cu—Al—O—C and Cu—Ti—C—O. In: *Proc. World Congress PM-2004*. Vienna, 2004. Vol. 1. P. 177—180.
15. Dovydenkov V.A., Yarmolyk M.V. Granulirovaniye kompozitsiy na osnove medi pri reaktionnom razmole v attritore [Granulating compositions based on copper under reaction grinding in an attritor]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2009. No. 3. P. 18—22.
16. Dovydenkov V.A., Yarmolyk M.V., Buev A.R., Leukhin A.V. Nanokristallicheskie materialy s termicheski ustoychivoy strukturoy [Nano-crystalline materials with thermally stable structure]. *Izv. vuzov. Fiz.-mat. nauki. Povolzhskiy region*. 2009. No. 2. P. 136—142.
17. Suryanarayana C. Recent developments in mechanical alloying. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008. No. 18. P. 203—211.

References

1. Ganapathis S., Owen D.M., Chokshi A.H. The kinetics of grain growth in nanostructured Cu. *Scripta Met. Mater.* 1991. Vol. 25. No. 18. P. 2699—2704.
2. Michalski A., Rosiński M., Siemiaszko D., Jaroszewicz J., Kurzydłowski K.J. Pulse plasma sintering of nano-crystalline Cu powder. *Solid State Phenomena*. 2006. Vol. 114. P. 239—244.
3. Michalski A., Jaroszewicz J., Rosiński M., Siemiaszko D., Kurzydłowski K.J. Nanocrystalline Cu—Al₂O₃ composites sintered by the pulse plasma technique. *Solid State Phenomena*. 2006. Vol. 114. P. 227—232.
4. Afshar A., Simchi A. Abnormal grain growth in alumina dispersion strengthened copper produced by an internal oxidation process. *Scripta Mater.* 2008. Vol. 58. P. 966—969.
5. Afshar A., Simchi A. Flow stress dependence on the grain size in alumina dispersion-strengthened copper with a bimodal grain size distribution. *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. Vol. 518. No. 1. P. 41—46.
6. Kuz'mich Yu.V., Kolesnikova I.G., Serba V.I., Freidin B.M. Mekhanicheskoe legirovanie [Mechanical alloying]. Ed. Ye.G. Polyakov. Moscow: Nauka, 2005.
7. Gertsman V.Y., Birringer R. On the Room-temperature grain growth in nanocrystalline copper. *Scripta Met. Mater.* 1994. Vol. 30. No. 5. P. 577—581.
8. Shalunov Ye.P., Dovydenkov V.A. Vysokoresursnyye elektrody kontaknoy svarki iz mednykh kompozitsionnykh materialov s nanodispersnymi uprochnyayushchimi fazami. In: *Elektricheskie kontakty i elektrody*: Tr. Instituta problem materialovedeniya NAN Ukrainy [High yield electrode of contact welding of copper composites with nano-dispersion reinforcing phases. In: *Electrical contacts and electrodes*]. Kiev, 2004. P. 190—201.