

УДК 621.791.753.0

**А. И. Хабибуллин, Ф. Г. Ловшенко, д-р техн. наук, проф.,
Г. Ф. Ловшенко, д-р техн. наук, доц.**

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННОЙ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОЙ МЕДИ

Снижение электропроводности механически легированной дисперсно-упрочненной меди обусловлено образованием твердого раствора алюминия в меди. Предложен способ уменьшения содержания алюминия, переходящего в твердый раствор при обработке шихты в механореакторе в окислительной газовой среде N_2O .

Введение

В настоящее время актуален вопрос создания новых электротехнических материалов на основе меди, способных заменить импортные бронзы, а также разработка технологии изготовления из них высокостойких изделий для сварочного оборудования.

К жаропрочным материалам, применяемым для изготовления изделий электротехнического назначения (разрывных и скользящих контактов, электрод-инструмента, деталей сварочного оборудования – токоподводящих наконечников (ТПН), электродов контактной точечной сварки), предъявляется сложный комплекс требований. Они должны иметь высокие значения твердости, прочности, горячей твердости и прочности, пластичности, ударной вязкости, электро- и теплопроводности, усталостной прочности. В дополнение к перечисленным свойствам материал скользящих и разрывных контактов должен обладать качествами, связанными с высокой электроэрозионной стойкостью. Этот комплекс противоречивых требований не может быть реализован в материалах, получаемых традиционными металлургическими способами. Используя методы порошковой металлургии, можно получить такой композиционный материал, который вследствие аддитивности свойств отдельных составляющих будет обладать совокупностью качеств, несовместимых в одном материале.

В Белорусско-Российском университете на протяжении ряда лет проводились исследования по разработке дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе различных металлов. В результате был основан новый метод получения жаропрочных материалов, в том числе и на основе меди. Дисперсно-упрочненная медь (ДУМ) нашла широкое применение в Республике Беларусь для изготовления импортозамещающих быстроизнашивающихся деталей сварочного оборудования – электродов контактной точечной сварки и токоподводящих наконечников всех типоразмеров. Этот сплав представляет собой композиционный материал, состоящий из медной матрицы микрокристаллического типа, в которой равномерно распределены дисперсные частицы термодинамически стабильной упрочняющей фазы, размером до 20 нм. Указанная структура обеспечивает низкую скорость протекания рекристаллизационных процессов и высокие значения механических свойств: твердость составляет НВ 210...220, предел прочности при растяжении $\sigma_B = 860$ МПа, $\sigma_B^{500} = 400$ МПа, относительное удлинение – 5 %, температура рекристаллизации – 850 °С.

Процесс изготовления дисперсно-упрочненной меди методом реакционного механического легирования (РМЛ) относится к высоким технологиям, позволяющим получать изделия с уни-

кальным комплексом свойств из недефицитных материалов. Расширение номенклатуры изделий из разработанного материала в ряде случаев сдерживается недостаточно высокой электропроводностью, значения которой не превышают 70 %. Базовая комплексно легированная композиция содержит CuO (2,5 %), MoO₃ (0,8 %), Al (0,8 %). При условии полного взаимодействия между легирующими компонентами в процессе РМЛ должно образовываться 1,51 % Al₂O₃. В реальном производстве окислительно-восстановительные реакции полностью не протекают и около 0,15 % Al растворяется в меди, что и является основной причиной снижения электропроводности [1].

Целью данного исследования являлась оптимизация состава, структуры и свойств механически легированной дисперсно-упрочненной меди.

Методика исследования, материалы и оборудование

Предполагалось, что полнота протекания окислительно-восстановительных процессов, протекающих в композициях на основе системы Cu – Al – MoO₃ – CuO, повысится в результате полной или частичной замены оксида меди оксидом азота N₂O.

В качестве исходных компонентов для получения материала использовали порошки меди ПМС–1, алюминия ПА–4, оксида меди, оксида молибдена (VI) MoO₃ с размером частиц 45...125 мкм. Реакционное механическое легирование проводилось в механореакторе, представляющем собой энергонапряженную вибрмельницу инерционного типа. Полуфабрикат в виде прутка диаметром 16 мм получали экструзией брикетов, нагретых до температуры 800 °С. Для анализа фазового состава, структуры и физико-механических свойств материала на различных этапах его получения применяли рентгеноструктурный, металлографический, электронно-микроскопический и другие ме-

тоды. Исследования проводились по общепринятым методикам на автоматизированном рентгеновском комплексе на базе дифрактометра ДРОН–3М в монохроматизированном CoK_α-излучении, металлографическом комплексе МКИ-2М, сканирующем электронном микроскопе «Tescan VEGA II SBH». Рентгенофазовый анализ проводили в режиме сканирования (по точкам) с шагом 0,1° в интервале углов рассеяния 2θ = 26...120° при продолжительности набора импульсов в точке 25 с. Для установления структуры твердого раствора Cu–Al проводили детальное изучение характера распределения интенсивности в его дифракционных линиях (111), (200), (220), (222) с определением их физического уширения β. Твердость определялась по методу Бринелля. Предел прочности при растяжении определялся на разрывной машине ИР 5142–200–11. Удельное электросопротивление измерялось с помощью прибора «Константа К5» с применением датчика ФД2.

Для определения равновесного состава и температуры T_{ад}, вызванной протеканием окислительно-восстановительных превращений, использовалась универсальная программа АСТРА–4 [2, 3]. Расчеты проводились для базовой композиции (1) и для экспериментальной композиции (2), в которой вместо CuO использовался оксид азота N₂O. Оксид меди в количестве 0,22 % в этой композиции содержался в медном порошке в состоянии поставки. Рентгеноструктурные исследования производились для четырех образцов (табл. 1), из которых образец 0 представлял собой базовую композицию.

Результаты исследования и их обсуждение

Термодинамическое моделирование (ТМ) фазовых превращений при обработке шихты в механореакторе. В указанных композициях (1) и (2) возможно протекание окислительно-вос-

становительных реакций – разложение оксидов меди и молибдена с образованием термодинамически стабильного оксида алюминия, частицы которого служат упрочняющей фазой в дисперсно-упрочненной меди. РМЛ для экспе-

риментальной композиции проводили в газообразной среде N_2O с целью доокисления непрореагировавшего с порошкообразными компонентами алюминия и образования упрочняющих частиц оксида и нитрида алюминия.

Табл. 1. Состав образцов и атмосферы, в которой производилось механическое легирование

Образец	Химический состав, масс. %				Газовая среда в механореакторе
	Al	MoO ₃	CuO	Cu	
0 (базовый)	0,8	0,8	2,5	Остальное	Воздух
1	0,8	0,8	1,5	Остальное	N ₂ O
2	2,0	0,8	4,5	Остальное	N ₂ O
3	2,0	0,8	7,5	Остальное	Воздух

На диаграмме состояния Al–Mo присутствует ряд интерметаллидов: MoAl₁₂, MoAl₅, MoAl₄, Mo₃Al₈ и Mo₃Al [4]. При проведении термодинамического моделирования для составов 1 и 2 в термодинамическую базу данных вводили наиболее термодинамически стабильные фазы: Mo₃Al и Mo₃Al₈. Термодинамические параметры фаз Mo₃Al и Mo₃Al₈ взяты из [4, 5].

В системе Mo–N известен нитрид Mo₂N с температурой плавления $T_m = 2423$ К, который существует в α-модификации [5, с. 204]. Результаты расчета адиабатической температуры взаимодействия T_{ad} и равновесного состава продуктов шихты (составы 1 и 2) при T_{ad} в зависимости от начальной температуры T_0 приведены на рис. 1.

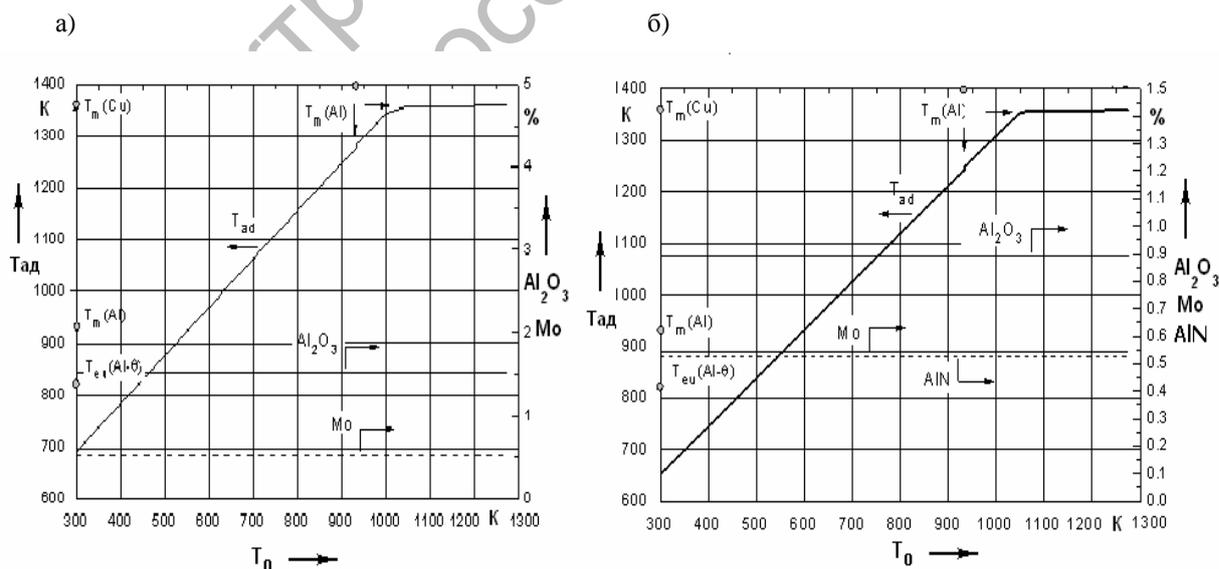


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры T_{ad} и равновесного состава базовой композиции (а) и экспериментальной (б) от начальной температуры T_0

Продуктами взаимодействия в системе 1 являются оксид алюминия, равновесная концентрация которого составляет 1,5 % (здесь и ниже масс. %), и молибден, восстановленный из оксида MoO_3 (0,53 %), причем их содержание не зависит от T_0 . Следует отметить, что интерметаллические соединения Mo_3Al и Mo_3Al_8 по данным ТМ не образуются, т. е. термодинамически более выгодно формирование только оксида алюминия и чистого молибдена.

Согласно равновесной диаграмме состояния Cu-Mo [5], молибден практически нерастворим в меди. Таким образом, упрочняющими фазами в данной системе могут являться Mo и Al_2O_3 . Проведенное термодинамическое моделирование системы 2 не показало образования соединений Mo_3Al , Mo_3Al_8 и Mo_2N . Упрочняющими фаза-

ми в равновесных условиях могут являться Al_2O_3 (0,89 %), AlN (0,52 %) и восстановленный молибден (0,54 %), содержание которых не изменяется при варьировании T_0 .

Таким образом, азот, содержащийся в газовой фазе N_2O , расходуется на образование нитрида алюминия, а кислород из N_2O – на образование оксида алюминия. Кроме того, алюминий восстанавливает оксиды CuO и MoO_3 до меди и молибдена соответственно.

Для установления действительно-го фазового состава и влияния на структуру газовой среды в механореакторе были произведены рентгеноструктурные исследования компактированного материала. Дифракционные картины, наблюдаемые на рентгенограммах исследуемых образцов (рис. 2), в целом соответствуют меди.

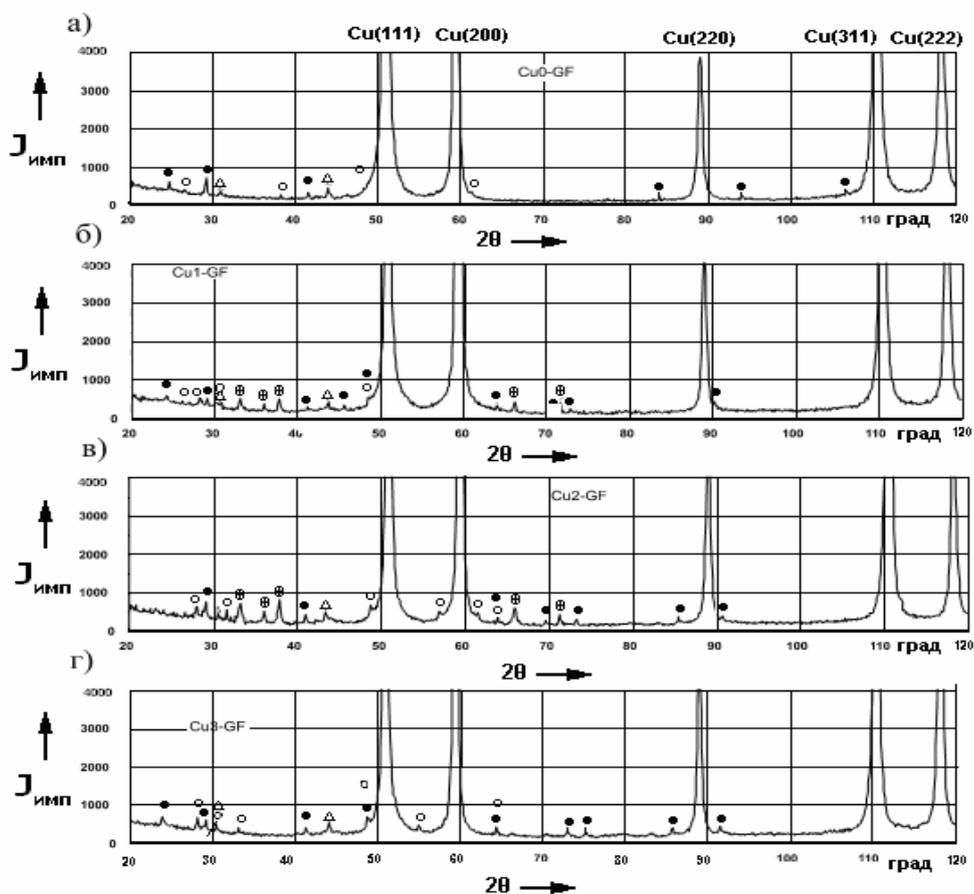


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм от поверхности образцов 0 (а), 1 (б), 2 (в), 3 (г): ● – $k\text{-Al}_2\text{O}_3$; Δ – Cu_9Al_4 ; ○ – CuMoO_4 ; + – AlN

Характерной особенностью дифрактограмм является наличие в интервале углов рассеяния $2\theta = 20...36^\circ$ размытого участка – гало, что может быть связано, с одной стороны, с наложением максимумов высокодисперсных фаз, с другой – с аморфизацией их структуры. В исходном состоянии медь имеет ГЦК кристаллическую решетку с периодом $a = 0,3615$ нм. Как следует из выполненного анализа, на дифрактограмме образца 0 присутствуют отражения оксида алюминия $k\text{-Al}_2\text{O}_3$ (каппа- Al_2O_3) в высокодисперсной форме, который в данном случае является преобладающей фазой. Оксид $k\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется гексагональной сингонией с постоянными решетками: $a = 0,5544$ нм, $c = 0,9024$ нм; $c/a = 1,628$.

Наряду с этим на рентгенограмме регистрируются дисперсные отражения таких фаз, как интерметаллид Cu_9Al_4 и шпинель CuMoO_4 . Соединение Cu_9Al_4 имеет кубическую примитивную решетку, период которой составляет 0,870 нм. Медно-молибденовый оксид CuMoO_4 характеризуется триклинной сингонией, значения постоянных которой $a = 0,4737$ нм, $b = 0,4872$, $c = 0,5864$ нм, $\alpha = 88,97^\circ$, $\beta = 99,06$, $\gamma = 92,55^\circ$. Отличительной особенностью дифрактограммы образца 0 является низкая по сравнению с другими образцами интенсивность линии (200), в результате чего величина J/J_{\max} в этом случае составляет 0,21 вместо 0,46 (табл. 2) согласно [6]. Послед-

нее свидетельствует о наличии текстуры в образце 0. Термомеханическая обработка образца путем экструзии сопровождается ростом концентрации дефектов, что следует из заметного физического уширения β дифракционных линий (табл. 3). Отношение величин β_{222}/β_{111} достаточно близко к отношению $\sec\theta_{222}/\sec\theta_{111}$ (где θ – угол дифракции). Это указывает на преимущественное упорядоченное расположение дислокаций и образование субзерен [7], размер которых согласно проведенной оценке составляет ~ 30 нм.

Обработка композиций в окислительной газовой среде N_2O сопровождается заметным ростом интенсивности дифракционных линий твердого раствора (см. табл. 2). В качестве примера на рис. 3 представлено распределение интенсивности в линиях (111), (222). Это особенно ярко выражается для отражений, расположенных на передних углах рассеяния, – (111), (200). Одновременно с этим значительно снижается уширение дифракционных линий (см. табл. 3), что свидетельствует об уменьшении плотности дефектов по сравнению с образцом 0. Величина β_{222}/β_{111} для образца 1 составляет 1,77 и пропорциональна отношению $\sec\theta_{222}/\sec\theta_{111}$, что, как уже отмечалось, свидетельствует об упорядоченном расположении дислокаций и образовании субзеренной (мозаичной) структуры.

Табл. 2. Максимальная интенсивность J и соотношение интенсивностей J/J_{\max} дифракционных линий меди исследуемых образцов

Образец	J , имп.				J/J_{\max} , отн. ед.			
	111	200	220	222	111	200	220	222
0	80618	17021	3885	5932	1,00/1,00*	0,21/0,46	0,05/0,20	0,07/0,05
1	140024	64764	4669	7920	1,00	0,46	0,03	0,06
2	68084	29175	5388	5234	1,00	0,43	0,08	0,08
3	62348	27455	4870	7582	1,00	0,44	0,08	0,12

Примечание – * – в знаменателе приведены данные из [6]

Табл. 3. Физическое уширение β дифракционных линий исследуемых образцов

Образец	$\beta, 10^{-3}$ рад				
	111	200	220	222	β_{222}/β_{111}
0	6,55	10,38	12,14	13,12	2,00
1	4,84	5,00	9,86	8,59	1,77
2	5,14	7,19	9,25	10,76	2,09
3	7,03	7,28	10,08	11,77	1,67

Примечание – $\text{tg}\theta_{222}/\text{tg}\theta_{111} = 3,50$; $\text{sec}\theta_{222}/\text{sec}\theta_{111} = 1,76$

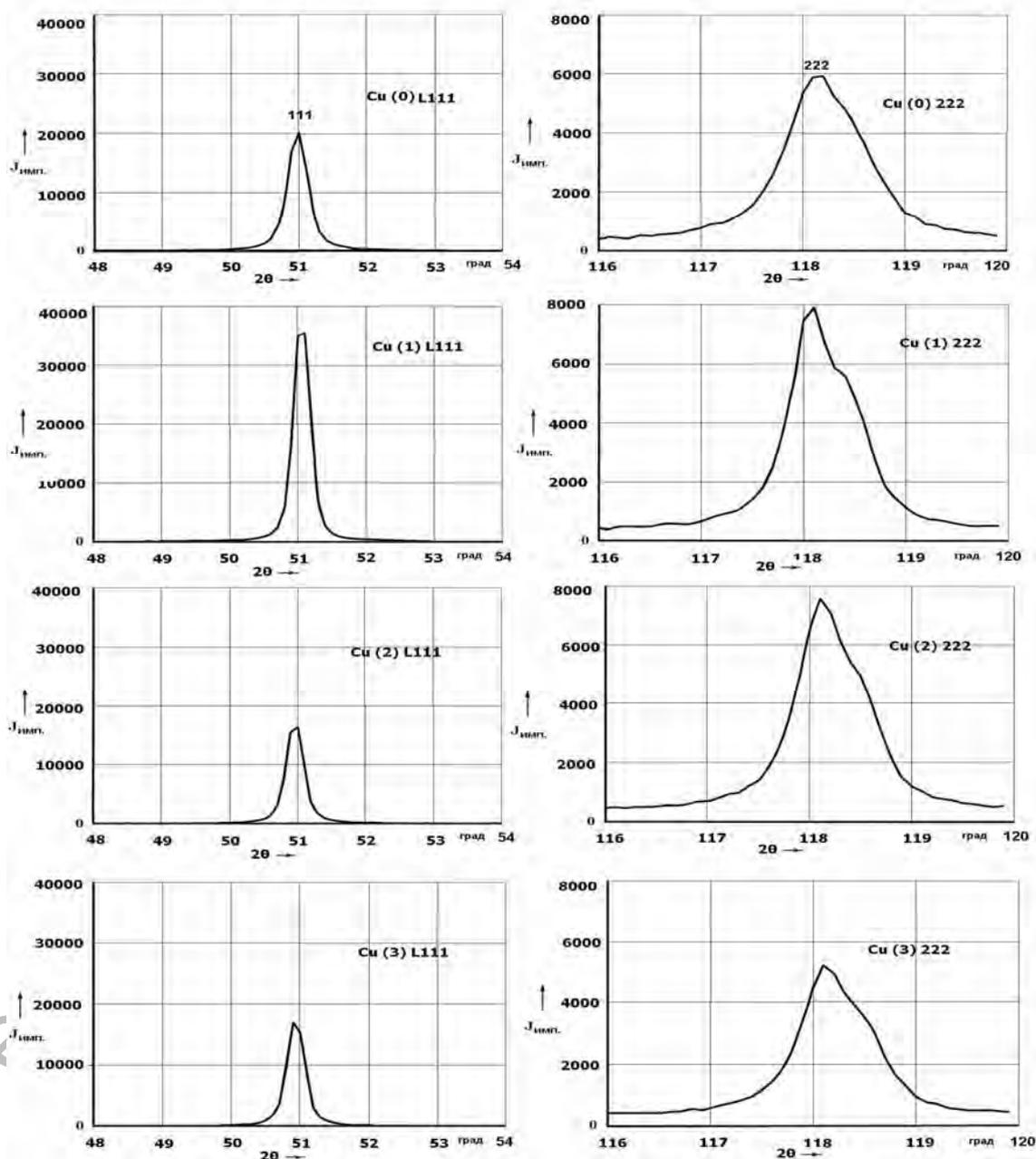


Рис. 3. Вид профиля линий (111), (222) исследуемых образцов

В фазовом составе образцов 1 и 2, обработанных в среде оксида азота, в дополнение к имеющимся фазам базового образца 0 регистрируются дисперсные отражения AlN (см. рис. 2, б). Нитрид алюминия характеризуется гексагональной структурой типа вюрцита (В4), значения постоянных которой составляют $a = 0,312$ нм, $c = 0,499$, $c/a = 1,60$.

Повышение содержания Al до 2 % (образец 2) не изменяет качественный фазовый состав образца. Вместе с тем, судя по распределению интенсивности оксидных фаз (см. рис. 2, в), отмечается возрастание объемной доли медно-молибденового CuMoO_4 оксида и интерметаллида Cu_9Al_4 . Что же касается твердого раствора, то в этом образце наблюдается ослабление интенсивности линий (111), (200), (222) и некоторое повышение интенсивности линии (220), что свидетельствует об изменении характера текстуры по сравнению с образцом 1.

В образце 3, полученном обработкой шихты в воздушной среде, регистрируется дальнейшее снижение интенсивности линий (111), (200), (220), возрастание физического уширения β (см. табл. 2 и 3, рис. 3). Одновременно с этим происходит рост количественного содержания шпинельной фазы CuMoO_4 , оксида алюминия $k\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 2, г). Таким образом, можно сделать вывод о том, что обработка шихты в среде N_2O приводит к обеднению твердого раствора алюминия в меди (образцы 1 и 2), что характеризуется заметным ростом интенсивности дифракционных линий твердого раствора и значительным сужением дифракционных линий.

Измерения электропроводности образцов показали, что электропроводность образца 0 составляет 70 % от меди, образца 1 – 80 %, образца 2 – 52 %, образца 3 – 48 %.

Результаты измерений электропроводности образцов подтверждают гипотезу о том, что обработка композиции в среде N_2O приводит к снижению

концентрации твердого раствора и повышению электропроводности.

Влияние продолжительности обработки шихты в механореакторе на содержание оксида меди в гранулированной композиции представлено на рис. 4.

Установлено, что при обработке шихты в атмосфере N_2O с оптимальным избыточным давлением (60 кПа) электропроводность материала по сравнению с результатами, полученными при обработке в изолированной среде, повысилась на 14 % (рис. 5).

Микроструктура компактированного материала представлена на рис. 6 и 7.

Физико-механические свойства материала, полученного обработкой в механореакторе с окислительной газовой средой, следующие: относительная электропроводность – 80 %, твердость НВ 220, предел прочности при растяжении $\sigma_B = 860$ МПа, $\sigma_B^{500} = 400$ МПа, относительное удлинение – 5 %, температура рекристаллизации – 850°C .

Результаты экспериментов позволили установить механизм фазовых превращений, происходящих в процессе механического легирования в окислительной газовой среде и последующего отжига: растворение алюминия в медной основе; окисление меди оксидом азота с образованием тонкой оксидной пленки на поверхности медной матрицы; последующее внутреннее окисление алюминия, вызывающее образование наноразмерных включений оксидов и нитридов.

Заключение

1. Применение оксида азота N_2O вместо оксида меди CuO активирует окислительно-восстановительные превращения, имеющие место в механически легируемых композициях на основе системы $\text{Cu} - \text{Al} - \text{MoO}_3$, что приводит к снижению концентрации алюминия в твердом растворе на основе меди и, как следствие, увеличивает электропроводность материала.

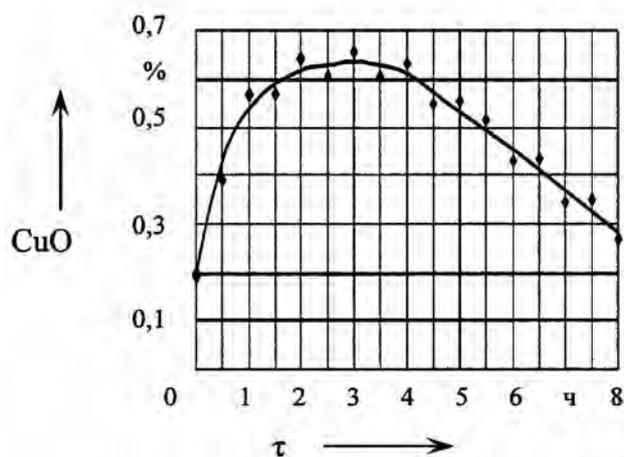


Рис. 4. Влияние продолжительности обработки на количество оксида меди

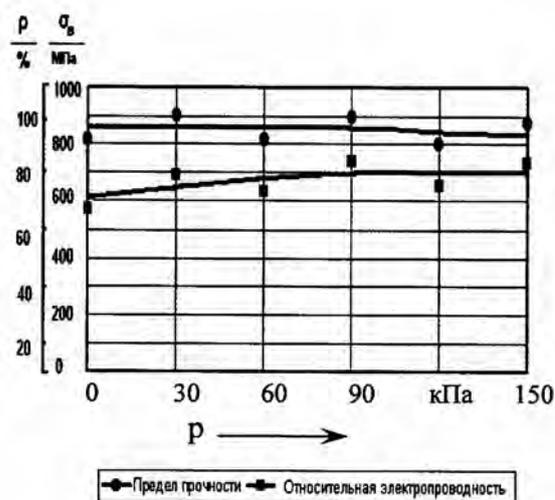


Рис. 5. Влияние давления N_2O в помольной камере на предел прочности и относительное электросопротивление

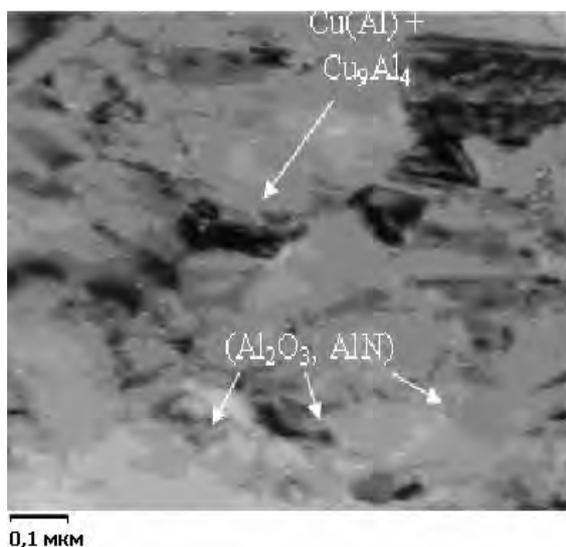


Рис. 6. Микрокристаллический тип структуры ДУМ

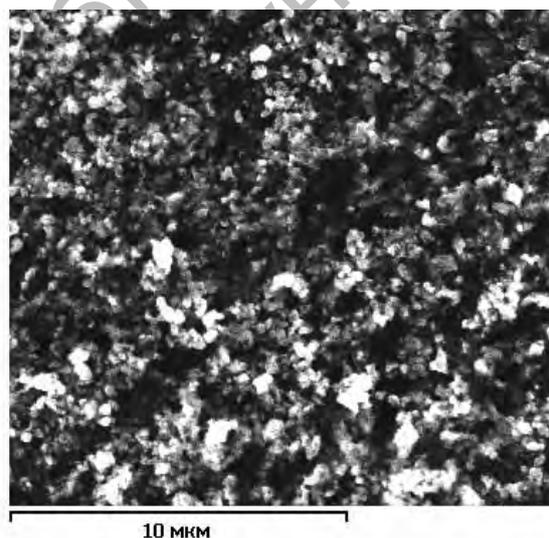


Рис. 7. Микроструктура ДУМ

2. Электропроводность материала, изготовленного из механически легированной композиции, получаемой обработкой в механореакторе шихты $Cu - Al (0,8\%) - MoO_3 (0,8\%)$ в атмосфере N_2O с оптимальным избыточным давлением 60 кПа, возрастает на 14 % и достигает 80 % от электропроводности меди.

3. Механизм механически и тер-

мически активируемых фазовых превращений в системах на основе композиции $Cu - Al - MoO_3 - N_2O$ включает следующие этапы: растворение алюминия в меди; окисление меди оксидом азота с образованием тонкой оксидной пленки на поверхности медной матрицы; внутреннее окисление алюминия оксидом меди и оксидом молибдена, в результате которого образуются нано-

размерные частицы оксида (Al_2O_3) и нитрида (AlN) алюминия.

4. Наряду с оксидом и нитридом алюминия в процессе реализации технологии формируются интерметаллид Cu_9Al_4 и медно-молибденовый оксид $CuMoO_4$.

5. Применение в качестве окислителя оксида азота вместо оксида меди не оказывает существенного влияния на механические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – Гомель : Энергоатомиздат, 2004. – 350 с.

2. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г. Б. Синярев [и др.]. – М. : Наука, 1982. – 230 с.

3. **Ватолин, Н. А.** Термодинамическое моделирование металлургических процессов / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М. : Металлургия, 1994. – 232 с.

4. Binary Alloy Phase Diagrams / Т. В. Massalski [etc.] // Metals Park. – OH : ASM International, 1990. – P. 18–24.

5. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник / Под ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 2001. – Т. 3, кн. 1. – 872 с.

6. Powder diffraction file data cards. Inorganic. – Swarthmore : American Society for Testing Materials, 1984. – Vol. 34.

7. **Кривоглаз, М. А.** Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах / М. А. Кривоглаз. – Киев : Наукова думка, 1983. – 326 с.

Белорусско-Российский университет
Материал поступил 13.05.2010

**A. I. Khabibulin, F. G. Lovshenko,
G. F. Lovshenko**
**Optimization of composition, structure
and characteristics of mechanically
alloyed dispersion strengthened copper**

Formation of solid solution of aluminum and copper determines decrease of electrical conductance of mechanically alloyed dispersion strengthened copper. The way is proposed to decrease the content of aluminum moving into solid solution under the charge processing in the mechanical reactor in oxidizing gaseous medium N_2O .