

УДК 621.762

Твердофазне ущільнення порошкових композиційних матеріалів на основі міді високим тиском

О. І. Толочин, кандидат технічних наук

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Досліджено процес ущільнення порошкових електроконтактних матеріалів на основі міді імпульсним гарячим пресуванням в широкому інтервалі температур. Даний метод дозволяє отримувати безпоруваті композити Cr–50Cu, W–50Cu, WC–50Cu у твердофазній області спікання при температурі нижче 1050 °C з високою електропровідністю та високими механічними властивостями.

Порошкові матеріали на основі міді знайшли широке застосування в електротехніці в якості контактів. І для комутації струмів високої та надвисокої потужності найкращими виявилися псевдославні металокерамічні композити W–Cu, WC–Cu та Cr–Cu. Незважаючи на багаторічний досвід використання, дослідження композиційних матеріалів у цих системах продовжуються у зв'язку з розширенням технологічних можливостей управління складом матеріалу, його дисперсністю, розподіленням тугоплавкої складової в об'ємі композиту.

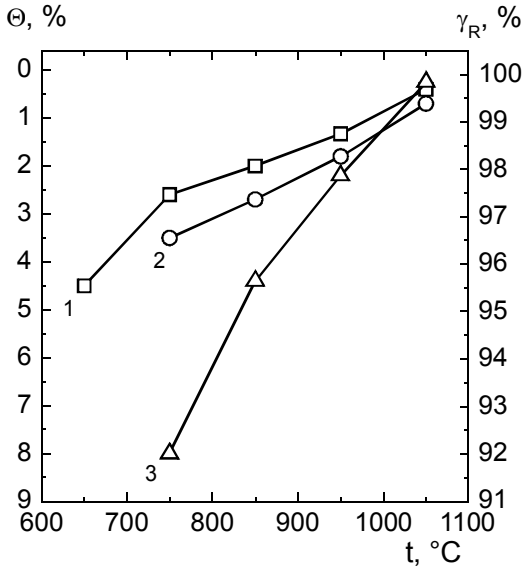
Зазвичай такі композити отримують методами порошкової металургії двома шляхами: перший – рідкофазне спікання спресованих за нормальних умов сумішей порошоків компонентів композиту і другий – просочування легкоплавкою компонентою (Cu) поруватого каркасу прес-заготівки із тугоплавкої складової композиту [1]. Головним недоліком спікання в присутності рідкої фази є неможливість реалізації бездефектної структури у готовому виробі, тобто спечений матеріал характеризується залишковою поруватістю. Застосування методів гарячої обробки тиском порошкових заготовок дозволяє отримувати безпоруваті матеріали за рахунок підвищеної пластичності нагрітого металу та низькому його опору деформуванню. Серед чисельних варіантів технології обробки тиском особливе місце займає метод імпульсного гарячого пресування, розроблений в Інституті проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України, який забезпечує отримання безпоруватих виробів з порошкових матеріалів в твердій фазі, що дозволяє зберігати розміри вихідних зерен, та розподілення компонентів в суміші між собою [2, 3]. І особливий інтерес викликає можливість створення саме твердофазним ущільненням порошкових композиційних матеріалів, які можуть мати унікальні фізико-механічні властивості.

Консолідація композиційних матеріалів Cr–Cu, W–Cu, WC–Cu з вмістом міді 50 % за об'ємною часткою проводилася в широкому інтервалі температур у вакуумі 10^{-2} Па з прикладанням зовнішнього тиску 1200 МПа. Час ущільнення композиту тиском складав близько $(4 - 8) \times 10^{-3}$ с.

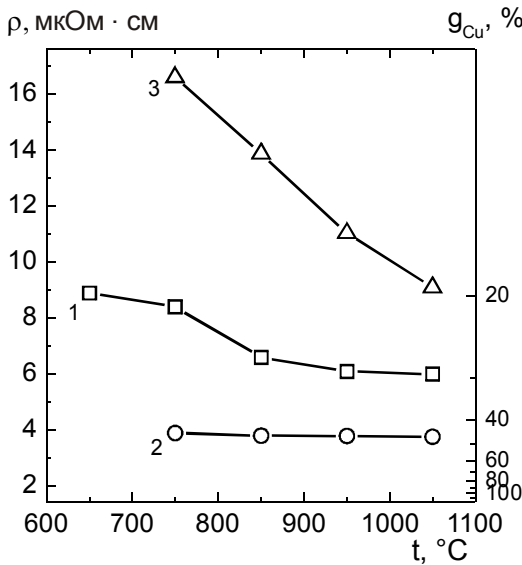
Суміші порошоків Cr–50Cu, W–50Cu та WC–50Cu готували змішуванням в кульовому млині порошоків електролітичної міді (ПМС-1) з, відповідно, хромом,

вольфрамом та ультрадрібнозернистим карбідом вольфраму в середовищі спирту протягом 48 годин при співвідношенні маси куль до маси суміші порошків 8:1.

Отримані суміші порошків пресували при кімнатній температурі у заготовки тиском 150 МПа до густини 46 – 53 %. Далі заготовки підлягали нагріванню у нагрівальній камері експериментальної установки у вакуумі до заданої температури (650, 750, 850, 950, 1050 °С), ізотермічній витримці при необхідній температурі протягом 20 хв і ущільненню гарячим пресуванням з високим тиском.



а



б

Рис. 1. Вплив температури імпульсного гарячого пресування композитів на основі міді на поруватість Θ (відносну густину γ_R) – (а) та питомий електроопір ρ або провідність відносно міді g_{Cu} – (б). 1 – Cu–50Cr, 2 – Cu–50W, 3 – Cu–50WC.

Аналіз результатів вимірювання густини ущільнених високим тиском та в широкому інтервалі температур композитів на основі міді показав, що із збільшенням температури гарячого пресування густина композитів збільшується, але практично безпоруваату структуру вдається отримати лише при температурі 1050 °С незалежно від типу тугоплавкої компоненти в композиті (рис. 1 а, криві 1 – 3). Звертає на себе увагу інтенсивність ущільнення композитів Cr–Cu, W–Cu, WC–Cu. Враховуючи, що всі композити мають однаковий склад за об'ємною часткою компонентів (50 % міді та 50 % тугоплавкої фази), то різний характер ущільнення вказаних матеріалів можна пояснити впливом зернистості тугоплавкої компоненти в композиті. Дійсно, розміри зерен хрому в композиті Cr–Cu складають 4 – 8 мкм, розміри зерен вольфраму в композиті W – Cu становлять 5 – 10 мкм, а розміри зерен карбиду вольфраму в композиті WC – Cu становлять 0,3 – 0,7 мкм (рис. 2). Інтерес викликає і той факт, що при температурі ущільнення 1050 °С композит WC–Cu має залишкову поруватість не більше 0,1 %, в той час як композити Cr–Cu та W–Cu мають залишкову поруватість 0,3 – 0,6 %. Це пояснюється тим, що на відміну від крихкого карбиду вольфраму хром та вольфрам у сумішах порошків гірше розподілилися в мідній основі і утворили агломерати розміром 15 – 30 мкм, де й могла виникнути невелика поруватість, а температура консолідації, що становить 1050 °С, є низькою для ущільнення тугоплавких сполук.

При наявності достатньо високої густини зразків композитів після гарячого імпульсного пресування при низьких температурах особливий інтерес

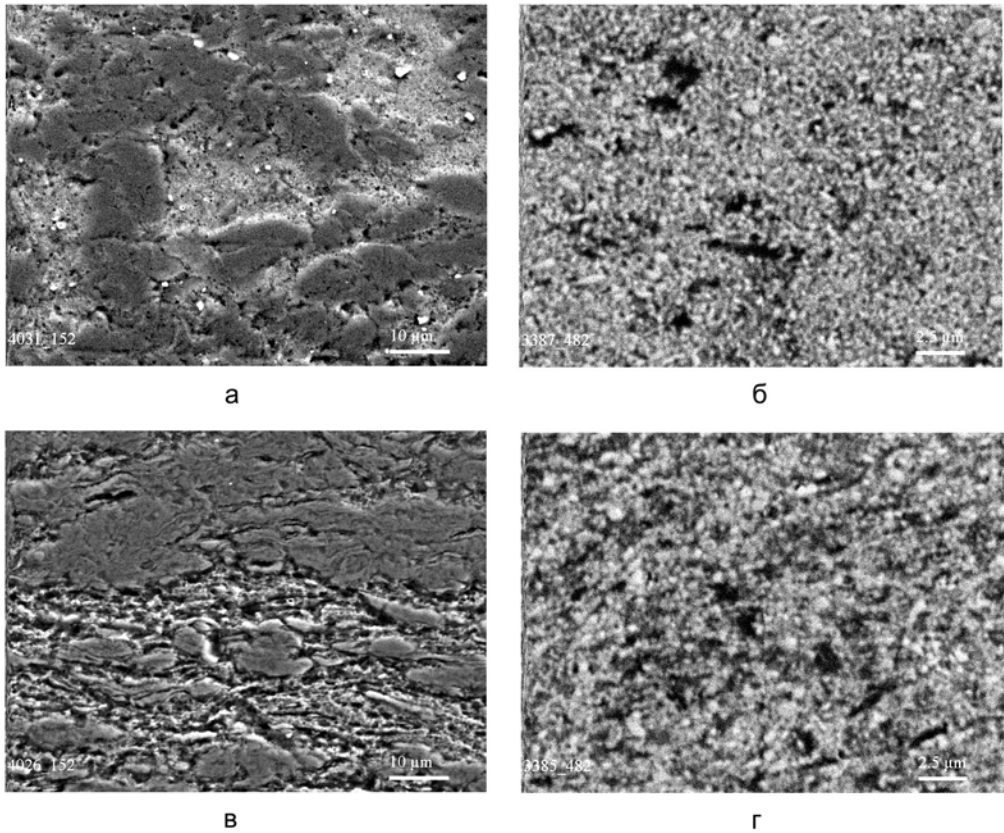


Рис. 2. Структури композиційних матеріалів на основі міді, отриманих імпульсним гарячим пресуванням при температурі 1050 °С – Cu–50Cr (а) та Cu–50WC (б), та при температурі 750 °С – Cu–50Cr (в) та Cu–50WC (г).

викликає характеристика питомого електроопору, яка також характеризує і якість однофазних та міжфазних меж у матеріалі. Із збільшенням температури гарячого пресування відбувається зниження питомого електроопору для композитів на основі міді (рис. 1 б). Однак інтенсивність падіння електроопору з ростом температури ущільнення для вибраних у цьому дослідженні матеріалів різна. Різна інтенсивність падіння електроопору композитів з однаковою зернистістю Cr–50Cu та W–50Cu (рис. 1 б, крива 1 і 2) може бути пов'язана з тим фактом, що для першого композиту не вдалося отримати матричну структуру по міді, тобто при приготуванні суміші Cr–50Cu не вдалося рівномірно розподілити мідні та хромові частинки між собою, частинки хрому агломерувалися і утворили каркас (рис. 2 а, в), який і вплинув на підвищення опору. Різке падіння електроопору композиту W–50Cu при збільшенні температури ущільнення пов'язане із наявністю ультрадрібнозернистої структури в матеріалі, де однією з причин може бути зменшення поруватості.

Для матеріалів даного класу для порівняльного аналізу часто використовується характеристика електропровідності відносно еталонної міді – g_{Cu} (рис. 2 б). А для двофазних матеріалів, що мають рівний за об'ємною часткою фазовий склад теоретичну електропровідність або питомий електроопір можна визначити за формулою

$\lambda_{ef} = (\lambda_1 \cdot \lambda_2)^{1/2}$ [4], де λ_{ef} – провідність двофазного композиту, λ_1 – провідність однієї фази (Cu), λ_2 – провідність другої фази (Cr, W, WC). Якщо визначити ефективний електроопір представлених композитів, то виявляється, що він складає, відповідно,

теоретичний і після ущільнення при 1050 °С для композиту Cr-50Cu – $\rho_{\text{ef}} = 4,7$ мкОм·см, $\rho = 6$ мкОм·см, для композиту W-50Cu $\rho_{\text{ef}} = 2,9$ мкОм·см, $\rho = 3,7$ мкОм·см, для композиту WC-50Cu $\rho_{\text{ef}} = 5,7$ мкОм·см, $\rho = 9,1$ мкОм·см. Деяка невідповідність між розрахунковим електроопором композитів на основі міді та отриманим після ущільнення може бути, по-перше, результатом намолу невеликої кількості кобальту (не більше 0,3 % від маси міді), який після розчинення у міді збільшив її питомий електроопір і, по-друге, присутності у межах між зернами матеріалу домішок у вигляді оксидних плівок, що могли утворитися на поверхні порошоків після приготування сумішей. Для композиту ж WC-50Cu маємо суттєвішу розбіжність між

розрахунковим та експериментальним електроопором, що може пояснюватися наявністю ультрадрібнозернистої структури (рис. 2 б, г), де товщина мідних прошарків між частинками карбіду вольфраму складає 100 – 300 нм, що також може бути причиною високого питомого електроопору композиту [5].

В зв'язку із застосованим підходом отримання композитів у твердій фазі інтерес викликають і механічні властивості матеріалів, зокрема межа міцності на вигин та твердість. При аналізі цих властивостей розглянемо композити з суттєво різними розмірами тугоплавких частинок, це Cr-50Cu та WC-50Cu (рис. 3 а). Композити на основі міді з хромом та карбідом вольфраму мають найбільшу міцність при температурі ущільнення 1050 °С, тобто при температурі де закривається залишкова пористість обох композитів. Зменшення температури ущільнення на 100 °С призводить до суттєвого падіння міцності як композиту Cr-50Cu (рис. 3 а, крива 1) так і композиту WC-50Cu (рис. 3 а, крива 2), причому падіння складає більше 40 %, а поруватість становить 1,8 % для Cr-50Cu та 2,2 % для WC-50Cu. Абсолютні ж значення міцності на вигин 980 МПа для Cr-50Cu та 1770 МПа для WC-50Cu є достатньо високими і, наприклад, для композиту Cr-50Cu, це значення більш ніж у 2 рази перевищує міцність аналогічного композиту, який отримували методом просочування хромового каркасу міддю, та на 50 % перевищує міцність такого ж композиту, отриманого методом дугового переплаву [6].

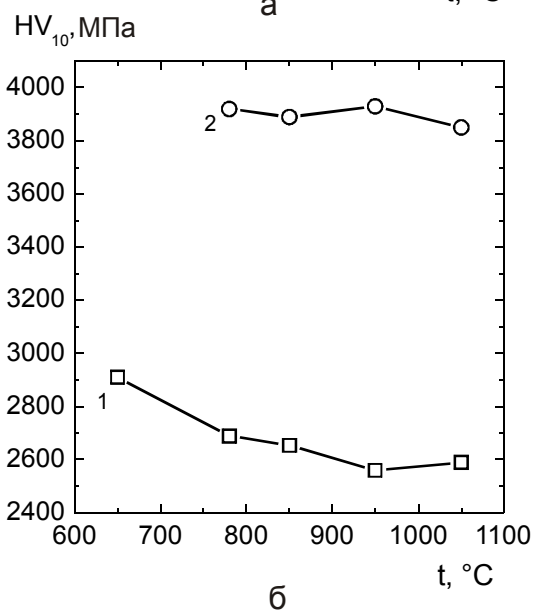
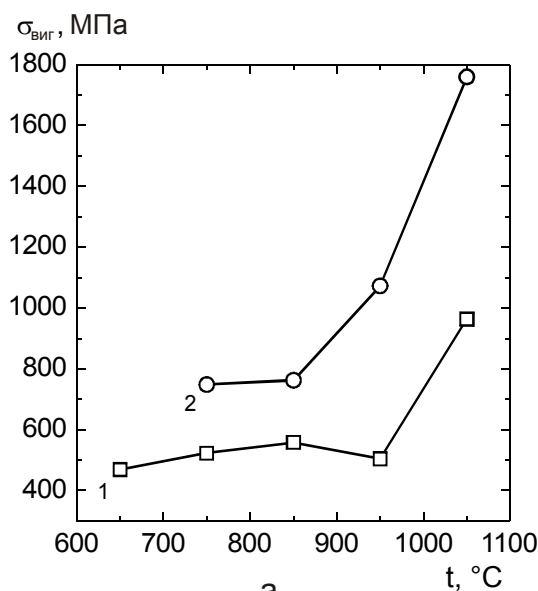


Рис. 3. Вплив температури імпульсного гарячого пресування на межу міцності при вигині (а) та твердість за Віккерсом композитів на основі міді (б). 1 – Cu-50Cr, 2 – Cu-50WC.

Зносостійкість контактів при дуговому розряді залежить від твердості композиту. Для ультрадрібнозернистого композиту WC–50Cu, який ущільнювався в діапазоні температур 750–1050 °C твердість за Віккерсом при навантаженні 100 Н склала 3900 МПа, причому температура ущільнення майже не вплинула на дану характеристику, рис. 3 б, крива 2. Це пояснюється тим фактом, що в даному інтервалі температур ще не відбувається ні росту карбідних зерен, ні утворення великих скупчень тугоплавкої та пластичної фаз (рис. 2 б, г). У випадку ж з композитом Cr–50Cu спостерігаємо зниження твердості за Віккерсом з ростом температури ущільнення (рис. 3 б, крива 1). Структурні дослідження композиту Cr–50Cu, ущільненого при різних температурах показали, що з ростом температури відбувається зростання частинок хрому у агломераті (розмір агломератів практично не змінюється) і також збільшується товщина мідних прошарків між агломератами хрому (рис. 2 а, в), що певно і вплинуло на зниження твердості композиту. Необхідно також зазначити, що твердість консолідованого в твердій фазі композиту Cu–50Cr вдвічі перевищує твердість такого ж матеріалу, який отримували за технологією дугового переплаву [6].

Таким чином, ущільнення імпульсним гарячим пресуванням двофазних композитів на основі міді в твердій фазі дозволяє отримувати матеріали з безпоруватою структурою, високою електричною провідністю та високим комплексом механічних властивостей. Перехід до ультрадрібнозернистих структур призводить до деякого падіння провідності композитів на основі міді, але з іншого боку до підвищення механічних характеристик матеріалу, зокрема міцності на вигин та твердості.

Література

1. Францевич И.Н. Металлокерамические материалы в электротехнике. // Современные проблемы порошковой металлургии. – Киев: Наук. думка, 1970. – С. 190 – 205.
2. Лаптев А.В. Возможности метода высокоэнергетического горячего прессования в вакууме для создания материалов с ультрамелкой структурой и высокой прочностью. // Порошк. металлургия. – 2001. – № 3/4. – С. 8 – 19.
3. Tolochin A.I., Laptev A.V. Validity of Pressure-Driven Rapid Rate Sintering of Multi-phase and Single-phase Materials // International Conference on Sintering. September 7 – 11, 2009, Kiev, Ukraine. – P. 58.
4. Скороход В. В. Теория физических свойств пористых и композиционных материалов. // Порошк. металлургия. – 1995. – № 1/2. – С. 53 – 71.
5. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 199 с.
6. Muller R. Arc-Melted Cu–Cr Alloy as Contact Materials for Vacuum Interrupters // Simens Forsch. – U. Entwickl. – 1988. – Ber. Bd. 17. – № 3.

Одержано 04.02.11

А. И. Толочин

Твердофазное уплотнение порошковых композиционных материалов на основе меди высоким давлением

Резюме

Исследован процесс уплотнения порошковых электроконтактных материалов на основе меди импульсным горячим прессованием в широком интервале температур. Данный метод позволяет получать беспористые композиты Cr–50Cu, W–50Cu, WC–50Cu в твердофазной области спекания при температуре ниже 1050 °C с высокой электропроводностью и высокими механическими свойствами.

О. І. Толочун

High pressure densification of Cu-based powder composite materials in solid phase

Summary

The process of Cu-based powder electrical contact materials densification by impulse hot pressing in wide temperature interval is investigated. The method allows to obtain nonporous composite materials Cr-50%Cu, W-50%Cu, WC-50%Cu with high electroconductivity and mechanical properties by sintering in solid phase with temperature lower than 1050 °C.

Вітання ювіляру

Олена Миколаївна Стоянова



6 березня виповнилось 65 років від дня народження незмінного відповідального секретаря журналу “Металознавство та обробка металів”, кандидата фізико-математичних наук Стоянової Олени Миколаївни.

Протягом п'ятнадцяти років видання журналу Олена Миколаївна виконує велику організаційну і редакторську роботу, доброзичливо і принципово працює з авторами наукових публікацій, сприяє підвищенню фахового рівня і авторитету журналу “МОМ”.

Цю важливу і відповідальну роботу Олена Миколаївна успішно поєднує з плідною науковою діяльністю у відділі лиття і структуроутворення сталі ФТІМС НАН України.

Вона є автором понад 50 наукових робіт, винаходів і патентів.

Щиро поздоровляємо шановного і дорогого ювіляра, бажаємо міцного здоров'я, щастя, творчої наснаги і успіхів на довгі роки.

*Редакційна колегія журналу “МОМ”,
колектив відділу лиття та
структуроутворення сталі*

