

**Рябичева<sup>1</sup> Л.А., д.т.н., проф., Мамонова<sup>2</sup> А.А., к.т.н., с.н.с., Негрей<sup>1</sup> Ю.А.**

<sup>1</sup> - Восточнoукраинский Национальный университет имени Владимира Даля, г. Луганск, Украина;

<sup>2</sup> - Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев, Украина.

## **ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ**

**Ryabicheva<sup>1</sup> L.A., Mamonova<sup>2</sup> A.A., Negrej<sup>1</sup> Yu.A.**

<sup>1</sup> - Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Lugansk, Ukraine, e-mail: ryabic@gmail.com

<sup>2</sup> - Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Kyiv, Ukraine, e-mail: gbag@rambler.ru

### **THE INFLUENCE OF PHASE COMPOSITION ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF COPPER-BASED POWDER MATERIALS**

*Выполнен анализ влияния фазового состава образцов из порошковых материалов на основе меди, содержащих 4% и 10% алюминия, на физико-механические свойства. Образцы получены прямым выдавливанием при температуре 720°C из заготовок пористостью 10%. Рентгеноструктурный анализ показал, что при малом содержании алюминия структура представляет собой  $\alpha$ -твердый раствор. С ростом содержания алюминия наряду с  $\alpha$ -твердым раствором появляется вторичная фаза. Вторичная фаза упрочняет материал и препятствует получению высокоплотного материала при прямом выдавливании. Материал, содержащий 10% алюминия, имеет высокие прочностные свойства, но низкую плотность. Наличие вторичной фазы приводит к резкому упрочнению материала и повышению прочностных свойств.*

**Ключевые слова:** выдавливание, порошковая заготовка, микроструктура, дифрактограмма, фазовый состав, плотность, механические свойства.

#### **Введение**

Среди медных сплавов алюминиевые бронзы наиболее распространены в промышленности. Они применяются в виде двойных (медь-алюминий) и многокомпонентных сплавов с добавками железа, марганца, никеля [1]. Медноалюминиевые сплавы имеют более низкие антифрикционные свойства, потому что они не нашли широкого применения в узлах трения. При использовании твердых смазок в подшипниках скольжения на контактируемых поверхностях образуются защитные пленки, которые сохраняют работоспособность узлов трения [2]. Исследования по созданию новых порошковых материалов посвящены изучению процессов спекания и образующимся при этом вторичным фазам, влияющим на механические свойства [3]. Высокая вязкость алюминия, низкий предел текучести и низкая плотность, а также наличие на частицах оксидных пленок создают особые усло-

вия для выполнения технологических операций обработки давлением материалов, содержащих алюминий. В связи с расширением применения порошковых алюминиевых бронз представляет интерес изучение процессов обработки давлением порошковых заготовок на основе меди легированной алюминием. Формирование заготовок из порошковой шихты для получения высокой плотности необходимо проводить в условиях всестороннего неравномерного сжатия, что обеспечит получение высокой плотности и разрушение оксидной пленки на поверхности частиц. Для повышения процесса сращивание за счет ускорения диффузионных процессов выдавливание целесообразно выполнять при высоких температурах.

### Цель

Целью работы является изучение влияния условий деформирования на формирование структуры, фазового состава и физико-механических свойств образцов из порошковых материалов на основе меди, полученных горячим прямым выдавливанием пористой заготовки.

### Методика исследований

В качестве исходного материала использовали медный порошок марки ПМС-1 (табл. 1), легированный 4 % и 10 % алюминиевого порошка, полученного из отходов алюминия Д16.

Таблица 1

**Химический состав порошка ПМС-1 (ГОСТ 4960-75)**

Массовая доля, %						Сернокислых соединений металлов в пересчете на ион $SO_4^{2-}$	Прокаленного остатка после обработки азотной кислотой	Влаги, % не более
Cu	Fe	Pb	As	Sb	O			
Не менее	Не более							
99,5	0,02	0,05	0,003	0,005	0,20	0,01	0,04	0,05

Гранулометрический состав медного порошка определяли методом ситового анализа при помощи набора сит с сетками по ГОСТ 6613-86 (табл. 2), значения которых соответствуют ГОСТ 4960-75.

Таблица 2

**Гранулометрический состав медного порошка ПМС-1**

Номинальная величина частиц, мм	Прохождение через сито с сетками, %, не менее			Остаток на сите номинальной величины, %, не более
	01К	0071К	0045К	
0,1	99,5	90	65-80	0,5

Насыпную плотность медного порошка определяли в соответствии с ГОСТ 19440-74. Величина насыпной плотности равна  $1,8 \text{ г/см}^3$ , что лежит в пределах  $1,25-1,9 \text{ г/см}^3$ , регламентируемых ГОСТ 4960-75. Технология алюминиевого порошка описана в работе [4]. Гранулометрический состав алюминиевого порошка находится в пределах  $0,16-0,05 \text{ мм}$ . Насыпная плотность алюминиевого порошка  $0,45 \text{ г/см}^3$ . Обе составляющие композиции имеют ГЦК решетку.

Образцы для прямого выдавливания получали двусторонним прессованием, спекание выполняли по ступенчатому режиму (нагрев до  $100-120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200-220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300-320 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400-420 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500-520 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $600-620 \text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой при каждой температуре 30 мин., подъем до температуры спекания  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдержка 0,5 ч.) в среде синтез-газа ( $72\% \text{ H}_2$ ,  $21\% \text{ CO}$ ,  $5,5\% \text{ CO}_2$ ,  $1,5\% \text{ H}_2\text{O}$ ). Прямому выдавливанию при температуре  $720^\circ\text{C}$  подвергали цилиндрические образцы диаметром 24 мм, высотой 24 мм, пористостью – 10 %.

На полученных образцах исследовали микроструктуру, рентгеноструктурным анализом изучали фазовый состав, исследовали физико-механические свойства материала. Микроструктуру изучали на оптическом микроскопе МИМ-8. Рентгеноструктурный анализ образцов осуществлялся на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном кобальтовом излучении в диапазоне углов  $20-130^\circ$ . Образец во время испытания вращался вокруг своей оси. После выдавливания определяли плотность методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 25281-82. Механические свойства изучали испытанием на растяжение по ГОСТ 1497-84 и на сжатие по ГОСТ 25.503-97, измеряли твердость на приборе Роквелла по ГОСТ 9013-59.

### Результаты исследования

На рис. 1 приведена фазовая диаграмма системы медь-алюминий, позволяющая определить предполагаемый фазовый состав исследуемых материалов. Согласно диаграммы сплава с 4 % Al при всех температурах обработки имеет структуру  $\alpha$ -твердого раствора. У сплава с 10 % Al при спекании происходят фазовые превращения, при комнатной температуре сплав состоит из  $\alpha$ -твердого раствора и вторичной фазы - интерметаллида типа  $\text{Cu}_3\text{Al}$ .

Выполненное экспериментальное исследование микроструктуры показало, что структура образцов из  $\text{Cu}+4\% \text{ Al}$  представляет собой медную основу с наличием  $\alpha$ -твердого раствора и отсутствием четкой границы между частицами алюминия (рис. 2, а). Согласно фазовой диаграмме, с увеличением содержания в меди до 10 % алюминия в структуре одновременно с медью и  $\alpha$ -твёрдым раствором должны появиться интерметаллиды типа  $\text{Cu}_3\text{Al}$  ( $\gamma$  –фаза). Однако, металлографическое исследование не выявляет точно их наличие (рис. 2, б).

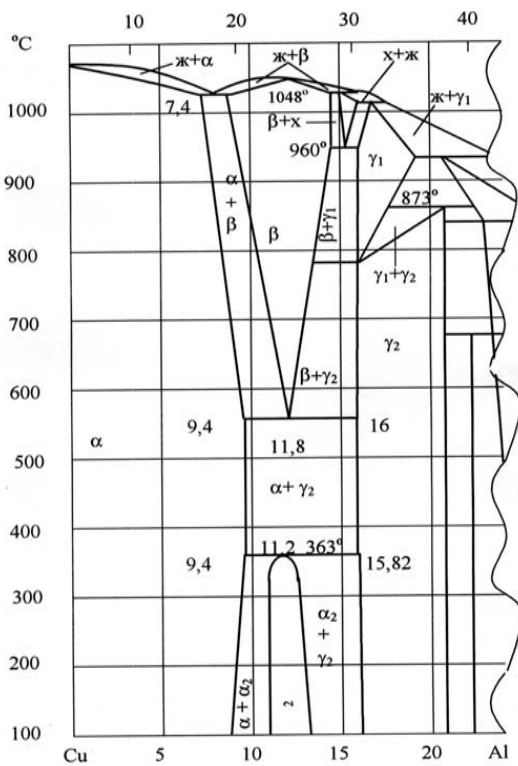
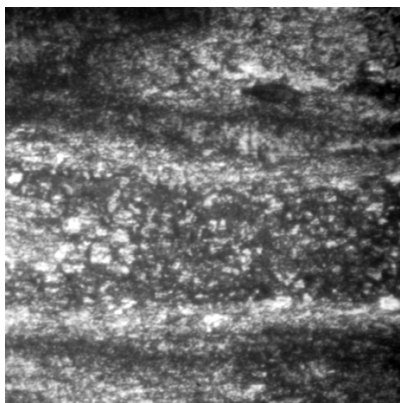
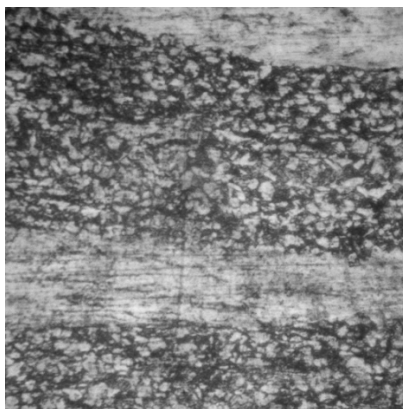


Рис. 1. Диаграмма состояния медь-алюминий



а



б

Рис. 2. Микроструктура образцов из Cu+4%Al – а, Cu+10%Al- б, x1440

Для анализа фазового состава образцов из порошковых материалов на основе меди с различным содержанием алюминия выполнен рентгеноструктурный анализ [5]. На рис. 3, 4 представлены дифрактограммы порошковых материалов, позволяющие определять угловое положение интерференционных максимумов и измерять интенсивность рассеяния в любой точке. Формирование твердого раствора в процессе легирования меди алюминием исследовали по изменению периода кристаллической решетки ( $a$ , нм)  $\gamma$ -фазы. Рентгеноструктурный анализ позволяет определить фазовый состав образцов, параметр кристаллической решетки исходного порошка меди, твердого раствора, формировавшегося в процессе взаимодействия меди с алюминием и полученных интерметаллидов. Параметр кристаллической решетки  $\gamma$ -фазы меди и твердого раствора на основе меди рассчитан как средняя величина с учетом значений по всем отражениям от атомных плоскостей.

На рис. 3 представлена дифрактограмма медного порошка. Пики на диаграмме соответствуют интенсивности излучения от различных кристаллографических плоскостей. Параметр решетки исходной меди равен 0,3615 нм.

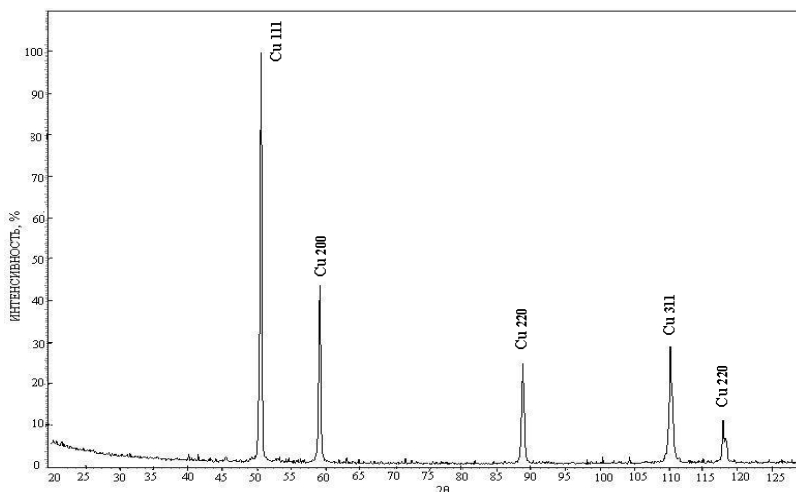


Рис. 3. Дифрактограмма медного образца. Излучение  $CoK_{\alpha}$

Дифракционный спектр образцов меди, легированных алюминием, существенно зависит от содержания алюминия в сплаве.

На дифрактограмме, полученной с образца, содержащего 4% Al (рис. 4), зафиксировано две фазы: медная основа - ГЦК решетка с параметром 0,3615 нм и решетка ГЦК с параметром 0,3660 нм. По величине параметра кристаллических решеток можно считать о наличии в сплаве с 4% Al нелегированной меди с  $a = 0,3615$  нм и твердого раствора алюминия в меди с параметром решетки,  $a = 0,3660$  нм.

Поскольку атомный радиус алюминия равен  $1,43 \text{ \AA}$ , меди- $1,28 \text{ \AA}$ , то параметр решетки меди, легированной алюминием с образованием твердого раствора, закономерно увеличивается. Слабые рефлексы на рентгенограмме свидетельствуют о наличии в виде следов соединения  $\text{Cu}_3\text{Al}$  нестехиометричного состава.

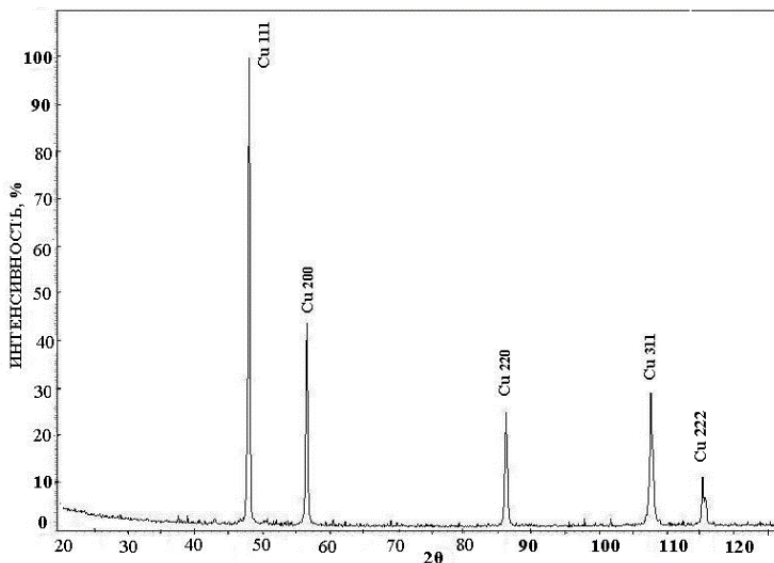


Рис. 4. Дифрактограмма образцов из  $\text{Cu}+4\%\text{Al}$ . Излучение  $\text{CoK}\alpha$

Увеличение алюминия в сплаве до 10% (рис. 5) приводит к формированию вторичной фазы  $\text{Cu}_3\text{Al}$  стехиометричного состава и твердого раствора алюминия в меди с параметром кристаллической решетки  $a=0,36865 \text{ нм}$ .

Сравнительный анализ полученных дифрактограмм показывает, что увеличение содержания алюминия в порошковом материале приводит к изменению параметра кристаллической решетки и появлению вторичной фазы. Фазовый состав влияет и на изменение физико-механических свойств порошковых материалов. Образование вторичной фазы ухудшает уплотнение при выдавливании. В результате плотность образцов из порошкового материала  $\text{Cu} + 4\%\text{Al}$  составляет  $8,16 \text{ г/см}^3$ , а образцов из  $\text{Cu} + 10\%\text{Al}$  -  $7,25 \text{ г/см}^3$ . Соответственно изменяются и механические свойства:  $\text{Cu} + 4\%\text{Al}$  -  $\sigma_{\text{в}} - 452 \text{ МПа}$ ,  $\delta - 15,1 \%$ ,  $\psi - 15,0 \%$ ,  $\sigma_{\text{в}} - 831 \text{ МПа}$ , HRB 69;  $\text{Cu} + 10\% \text{ Al}$  -  $\sigma_{\text{в}} - 592 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{\text{в}} - 959 \text{ МПа}$ ,  $\delta - 2,1 \%$ ,  $\psi - 1,5 \%$ , HRB 95.

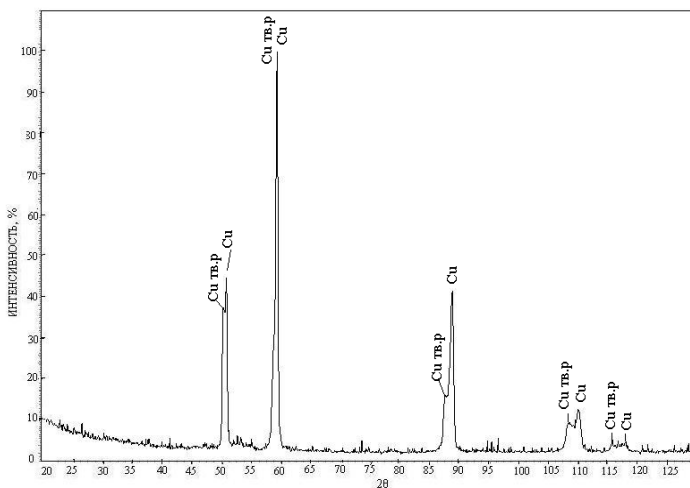


Рис. 5. Дифрактограмма образцов из Cu+10%Al. Излучение  $CoK_{\alpha}$

Наличие вторичной фазы приводит к резкому упрочнению материала и повышению прочностных свойств.

### Выводы

Исследованы образцы из порошковых материалов, легированных 4% и 10% алюминия, полученные горячим прямым выдавливанием. Установлено, что наличие разного количества алюминия обеспечивает изменение фазового состава порошковых материалов. При содержании 4% алюминия структура представляет собой  $\alpha$ -твердый раствор. При содержании 10 % алюминия структура имеет  $\alpha$ -твердый раствор и интерметаллид  $Cu_3Al$ . Сплав меди с 4% алюминия имеет высокую плотность, но низкие механические свойства. Сплав с 10% алюминия имеет низкую плотность, но высокие механические свойства, что объясняется наличием в структуре вторичной фазы  $Cu_3Al$  стехиометричного состава.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов/ Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, В.И. Елагин. – М.: Металлургия, 1999.– 416 с.
2. Крагельский И.В. Трение и износ / И.В. Крагельский – М.: Машиностроение, 1968. - 430 с.
3. Манукян Н.В. Технология порошковой металлургии / Н.В. Манукян. – Ереван: Айтастан, 1986. – 232 с.
4. Рябичева Л.А., Белошицкий Н.В., Добрыднева А.И., Войнова Е.В. Технология получения порошка из алюминиевой стружки / Л.А. Рябичева, Н.В. Белошицкий, А.И. Добрыднева [и др.] // Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки матеріалів у машинобудуванні. Зб.наук.пр. – Луганськ: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2013. №1(14).– С. 134-141.
5. Горелик С.С. Рентгеноструктурный и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: «МИСИС», 2002. – 360 с.

## REFERENCES

1. Kolachev, B.A., Livanov, V.A. and Elagin, V.I., 1999. Metallovedenie i termicheskaja obrabotka cvetnyh metallov i splavov [Physical Metallurgy and Heat Treatment of Non-ferrous Metals and Alloys], Moscow, Metallurgy, 416 p. (in Russian)
2. Kragel'skij, I.V., 1968. Trenie i iznos [Friction and wear], Moscow, Mashinostroenie, 430 p. (in Russian)
3. Manukjan, N.V., 1986. Tehnologija poroshkovej metallurgii [Technology of powder metallurgy], Erevan: Ajastan, 232 p. (in Russian)
4. Ryabicheva, L.A., Beloshytskiy, N.V., Dobrydnieva, A.I. and Voynova, E.V. Technology of production of powder from aluminum flakes, Resursozberigauči tehnologii virobnictva ta obrobki tiskom materialiv u mašinobuduvanni [Resource Saving Technologies for Production and Pressure Shaping of Materials in Machine-Building]: Journal of scientific papers, Lugansk, Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, 2013, Issue 1(14), pp. 134-141. (in Russian)
5. Gorelik, S.S., Skakov, Ju.A. and Rastorguev, L.N., 2002. Rentgenostrukturnyj i elektronno-opticheskij analiz [X-ray diffraction and electron-optical analysis], Moscow, MISIS, 360 p. (in Russian)

### ***Рябічева Л.О., Мамонова А.А., Нєгрєй Ю.А. Вплив фазового складу на фізико-механічні властивості порошкових матеріалів на основі міді.***

*Виконано аналіз впливу фазового складу зразків з порошкових матеріалів на основі міді, що містять 4 % і 10 % алюмінію, на фізико-механічні властивості. Зразки одержані прямим видавлюванням при температурі 720°C із заготовок пористістю 10 %. Рентгеноструктурний аналіз показав, що при малому вмісті алюмінію структура являє собою  $\alpha$ -твердий розчин. З ростом вмісту алюмінію поряд з  $\alpha$ -твердим розчином з'являється вторинна фаза. Вторинна фаза зміцнює матеріал і перешкоджає одержанню матеріалу високої густини при прямому видавлюванні. Матеріал, що містить 10 % алюмінію, має високі властивості міцності, але низьку густину. Наявність вторинної фази призводить до різкого зміцнення матеріалу і підвищенню властивостей міцності.*

***Ключові слова:*** видавлювання, порошкова заготовка, мікроструктура, дифрактограма, фазовий склад, густина, механічні властивості.

### ***Ryabicheva L.A., Mamonova A.A., Negrej Yu.A. The influence of phase composition on physico-mechanical properties of copper-based powder materials.***

*The influence of phase composition on physico-mechanical properties of copper-based powder materials' samples containing of 4 % and 10 % aluminium has been analysed. The samples were manufactured from billets of 10 % porosity by direct extrusion at the temperature 720°C. The X-ray analysis has shown that structure consists of the  $\alpha$ -solid solution at low aluminium content. The secondary phase appears along with  $\alpha$ -solid solution while increasing of aluminium content. The secondary phase leads to hardening of material and prevents production of high-density material at direct extrusion. The material with 10 % aluminium content demonstrates high strength properties, but low density. The presence of secondary phase leads to a rapid hardening of material and increasing of strength properties.*

***Keywords:*** extrusion, porous billet, microstructure, diffraction pattern, phase composition, density, mechanical properties.