

Рябичева¹ Л.А., д.т.н., проф., Мамонова² А.А., к.т.н., с.н.с., Негрей¹ Ю.А.

¹ - Восточнoукраинский Национальный университет имени Владимира Даля, г. Луганск, Украина;

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

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

Ryabicheva¹ L.A., Mamonova² A.A., Negrej¹ Yu.A.

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

² - 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 α -твердый раствор. С ростом содержания алюминия наряду с α -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°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 α -твердого раствора. У сплава с 10 % Al при спекании происходят фазовые превращения, при комнатной температуре сплав состоит из α -твердого раствора и вторичной фазы - интерметаллида типа Cu_3Al .

Выполненное экспериментальное исследование микроструктуры показало, что структура образцов из $\text{Cu}+4\% \text{ Al}$ представляет собой медную основу с наличием α -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 α -твёрдым раствором должны появиться интерметаллиды типа Cu_3Al (γ –фаза). Однако, металлографическое исследование не выявляет точно их наличие (рис. 2, б).

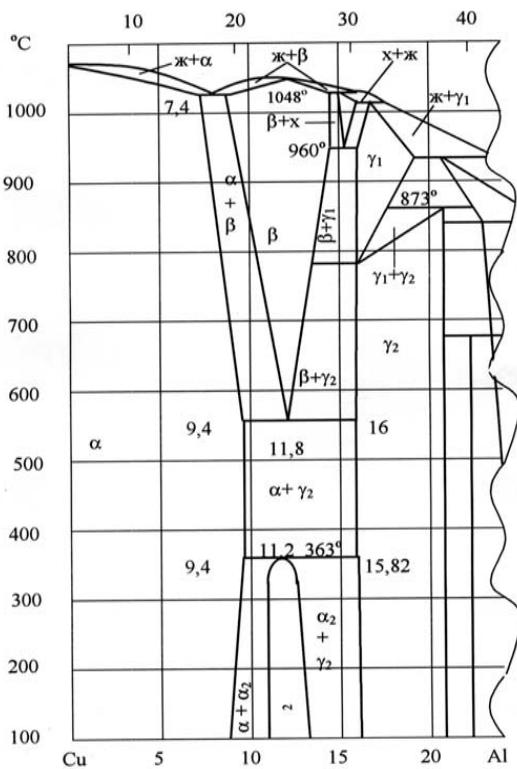
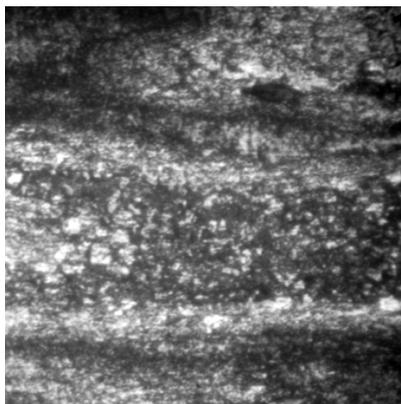
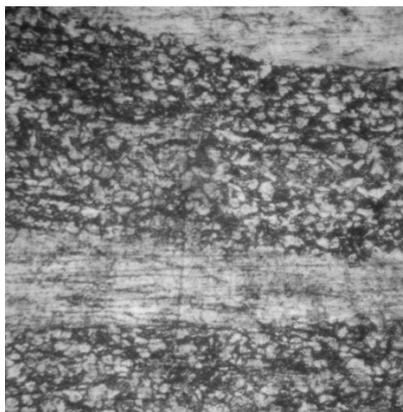


Рис. 1. Диаграмма состояния медь-алюминий



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) γ -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 γ -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.

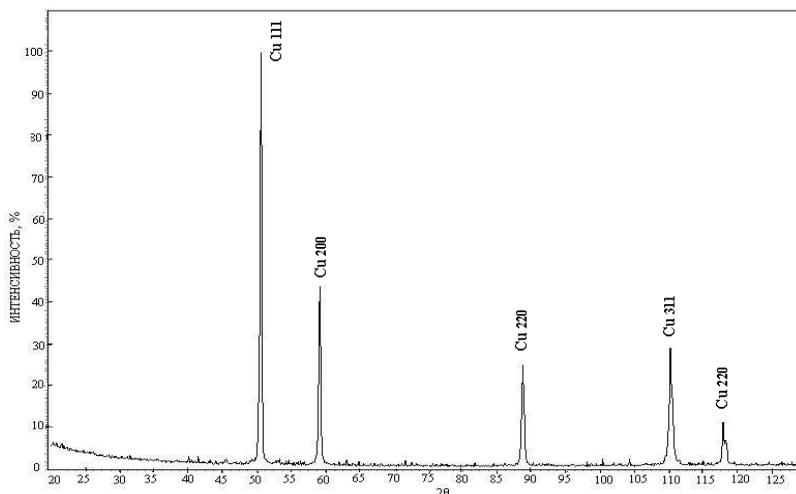


Рис. 3. Дифрактограмма медного образца. Излучение CoK_{α}

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 Å, меди-1,28 Å, то параметр решетки меди, легированной алюминием с образованием твердого раствора, закономерно увеличивается. Слабые рефлексы на рентгенограмме свидетельствуют о наличии в виде следов соединения Cu_3Al нестехиометричного состава.

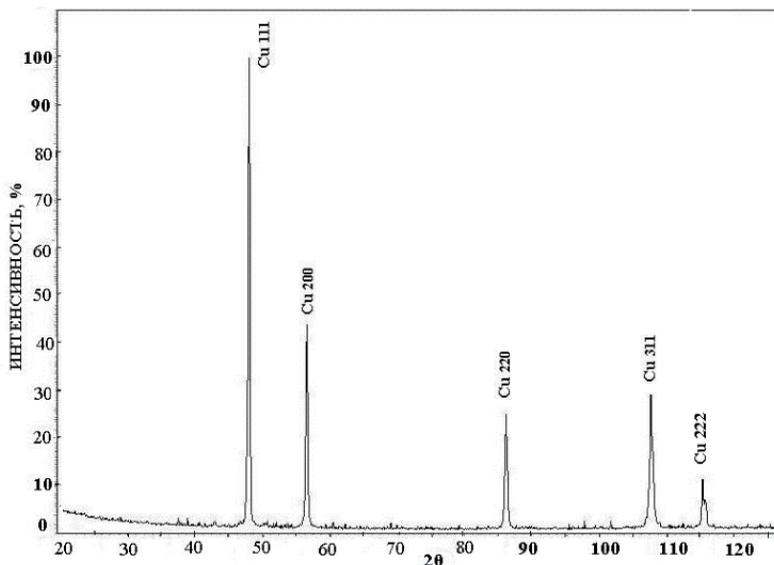


Рис. 4. Дифрактограмма образцов из $\text{Cu}+4\%\text{Al}$. Излучение CoK_α

Увеличение алюминия в сплаве до 10% (рис. 5) приводит к формированию вторичной фазы Cu_3Al стехиометричного состава и твердого раствора алюминия в меди с параметром кристаллической решетки $a=0,36865$ 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 $8,16$ г/см³, а образцов из $\text{Cu} + 10\%\text{Al}$ - $7,25$ г/см³. Соответственно изменяются и механические свойства: $\text{Cu} + 4\%\text{Al}$ - $\sigma_{\text{в}}$ - 452 МПа, δ - 15,1 %, ψ = 15,0 %, $\sigma_{\text{в}}$ - 831 МПа, HRB 69; $\text{Cu} + 10\% \text{ Al}$ - $\sigma_{\text{в}}$ - 592 МПа, $\sigma_{\text{в}}$ - 959 МПа, δ - 2,1 %, ψ - 1,5 %, HRB 95.

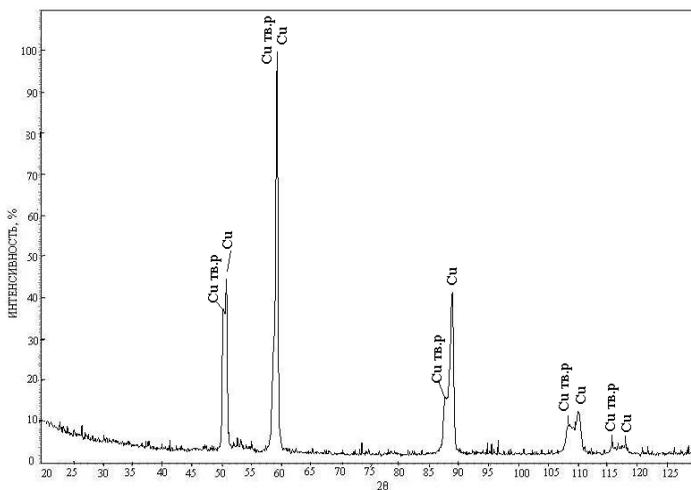


Рис. 5. Дифрактограмма образцов из Cu+10%Al. Излучение CoK_{α}

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 α -твердый раствор. При содержании 10% алюминия структура имеет α -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 virobništva 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 α -твердий розчин. З ростом вмісту алюмінію поряд з α -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 α -solid solution at low aluminium content. The secondary phase appears along with α -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.