

Структура и свойства спеченных материалов, содержащих медный ультрадисперсный порошок, полученный методом газовой конденсации

С. А. Оглезнева, Л. В. Золотухина, И. Г. Арефьев, Б. Р. Гельчинский

Показано, что при спекании ультрадисперсных порошков меди (ПМВД-0), полученных методом газовой конденсации, достигается минимальная (вплоть до нуля) пористость и высокие прочностные свойства спеченных материалов. Обнаружено снижение на 100°C температуры спекания медных изделий при добавлении ПМВД-0 в количестве до 5 масс.% к обычно используемому для получения спеченных медных изделий порошку.

Ключевые слова: изделия, медный порошок, спекание, пористость, прочность.

It was shown that at sintering of ultra- fine copper powder (the Manufacturer's brand PMVD-0) produced by the Inert Gas Condensation technique, a degree of porosity near to zero and a high strength characteristics of sintered materials can be obtained. It was found also that introduction of the PMVD-0 copper powder in amount of up to 5% wt. into the copper powder conventionally used for sintering, results in a decrease of the sintering temperature for about 100°C.

Key words: products, copper powder, smelting, porosity, strength.

Введение

Актуальность проблемы производства нано- и ультрадисперсных порошков определяется особенностью их физико-механических свойств, позволяющих создавать спеченные материалы с качественно и количественно новыми эксплуатационными свойствами [1]. Изделия из спеченных медных порошков востребованы и широко используются в различных отраслях промышленности в качестве электротехнических компонентов, антифрикционных деталей, теплообменников, холодильников и т.д. Производство порошковых изделий из меди и её сплавов по России составляет 1500 т в год [2]. Медные порошковые изделия (кроме антифрикционных, работающих со смазкой, введенной в поры) должны сочетать достаточную твердость, высокие тепло- и электропроводность, коррозионную стойкость. Эти свойства обеспечиваются высокой плотностью материала, которая формируется на этапе прессования порошка и в результате объемной усадки при последующем спекании порошковой прессовки. Для получения материалов с высокой плотностью

методами порошковой металлургии к размерам и форме частиц порошков предъявляют ряд требований, так как от них в значительной степени зависят насыпная плотность укладки частиц, усадка при спекании и механические свойства готовых изделий [3]. Оптимальная плотность прессовки за счет плотной укладки частиц обеспечивается подбором гранулометрического состава, содержащего в определенных количествах частицы разных размеров, но с достаточно крупной основной фракцией — 65 – 80 мкм (например, порошок ПМС-1, табл. 1). Прессовки из более крупных порошков практически не способны к усадке (уплотнению) при спекании, поэтому после спекания их обычно подвергают дополнительному холодному прессованию — калибровке для уплотнения и упрочнения [4]. Активацию спекания обеспечивают мелкие фракции, однако увеличение их доли снижает плотность при прессовании. Использование только ультрадисперсных порошков, в том числе нанопорошков, для изготовления изделий методом порошковой металлургии в настоящее время ограничивается их стоимостью, а также некоторыми технологическими проблемами. Такие

Таблица 1

Основные характеристики порошков

Наименование показателя	Значение показателя	
	ПМС-1	ПМВД-0
1. Внешний вид и цвет	Определяется по согласованию с заказчиком	Порошок от светло- до темно-коричневого цвета с красным оттенком
2. Массовая доля меди, определенная по разности между 100% и суммой металлических примесей, %, не менее	99,50	99,960
3. Содержание кислорода, %	—	5
4. Гранулометрический состав порошка: массовая доля фракции с размером частиц:		
— 0,1 мкм и менее, %	—	0,7
— 3,0 мкм и менее, %, не менее	—	50
— от 3,0 до 20,0 мкм, %, не более	—	44,3
— 20,0 мкм и более, %, не более	—	5
— 45 мкм, %	65 – 80	—
— 70 мкм, %, не более	90	—
— 100 мкм, %, не более	99,5	—
5. Насыпная плотность, г/см ³	1,25 – 1,9	0,10 – 1,00
6. Удельная поверхность, м ² /г	1,0 – 1,7	2,0 – 10,0
7. Форма частиц	дендритная	сферическая

порошки не обладают текучестью, что исключает прессование их в автоматическом режиме, прессовки из них имеют высокую пористость, а, следовательно, и низкую прочность. Высокая пористость прессовки и активированное спекание приводит к большой усадке, что, с одной стороны, обеспечивает высокую плотность, прочность и другие необходимые свойства, зависящие от плотности, но с другой стороны, усадка в больших объемах снижает точность размеров изделия. Кроме того, высокая удельная поверхность дисперсных порошков является причиной повышенного содержания примесей, которые загрязняют материал и ухудшают его свойства. Все эти проблемы технически преодолимы при разработке специального технологического процесса, что ведет к увеличению трудоемкости изготовления изделий, поэтому в настоящее время промышленные порошковые изделия, как правило, изготавливают из электролитического порошка, частицы которого имеют дендритную форму и средний размер порядка 100 мкм. Добавление ультрадисперсных порошков к традиционным порошкам в небольших количествах должно активизировать спекание, повысить уровень свойств и способствовать снижению температуры спекания [5, 6].

Цель работы — исследование влияния дисперсного состава медного порошка на параметры его консолидации и характеристики полученных спеченных изделий.

Методика эксперимента

Для экспериментов использовали электролитический порошок меди марки ПМС-1, полученный в соответствии с ГОСТ 4960–75, и ультрадисперсный медный порошок ПМВД-0, полученный методом газовой конденсации по ТУ 1790-040-12288779–2005 на заводе Научно-производственного предприятия “Высокодисперсные металлические порошки” (ВМП), г. Екатеринбург (табл. 1).

При изготовлении спеченных медных образцов применяли стандартные технологические приемы порошковой металлургии. Для изучения влияния дисперсности меди на свойства порошковых образцов были проведены 3 серии опытов.

В первой серии сравнивали образцы, приготовленные из порошков ПМС-1 (I) и ПМВД-0 (II), которые прессовали при давлении 400 МПа и спекали в атмосфере водорода при 1000°C в течение 2 часов.

Во второй серии порошки ПМВД-0 были спрессованы в стальных пресс-формах при давлении 50 – 300 МПа, прессовки были предварительно восстановлены в атмосфере осушенного водорода

при температуре 380°C и затем спечены при температуре 1050°C в течение 2 часов.

В третьей серии были исследованы материалы на основе порошка ПМС-1, содержащего различные количества порошка ПМВД-0. Давление прессования составляло 400 МПа, температуры спекания 850–900°C.

Содержание кислорода в медных порошках определяли методом восстановительного плавления на газовом анализаторе ELTRA ONH-2000.

Рентгено-фазовая электронная спектроскопия ультрадисперсных медных порошков проведена на электронном спектрометре VG ESCALAB MK.

Гранулометрический состав образцов определяли на лазерном анализаторе размеров частиц “Horiba LA 950”.

Плотность всех полученных прессовок до и после спекания определяли геометрическим методом, пористость рассчитывали по ГОСТ 18898–89. После спекания проводили растяжение плоских образцов на разрывной машине модели FP 10/1 (ГОСТ 18227–85) с записью диаграммы нагрузка-удлинение со скоростью нагружения 2 мм/мин, твердость измеряли

по методу Бринелля (ГОСТ 9012–59), ударную вязкость испытывали при комнатной температуре на маятниковом копре БКМ-5 на образцах без надреза размером $6 \times 6 \times 50$ мм (ГОСТ 9454–78). Электропроводность измеряли на цифровом программируемом миллиомметре GOM-802.

Структуру частиц, микроструктуру и зеренную структуру спеченных образцов изучали на микроскопе МИМ-7 при увеличении $\times 320$ и на оптическом микроскопе “НЕОФТОТ-21” при увеличении до $\times 2000$. Микроструктуру исследовали на шлифах, травленных химическим реактивом $\text{HNO}_3 : \text{NH}_4\text{OH}$ в соотношении 3 : 1.

Результаты и их обсуждение

Электронномикроскопические исследования порошка ПМВД-0 показали, что большое количество частиц имеет размер порядка 50 нм (рис. 1), присутствуют более крупные частицы до 1 мкм и небольшое количество частиц размером 2 мкм и более.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено [7], что поверхность частиц порошка ПМВД-0 покрыта слоем оксида CuO толщиной 5–6 нм.

Первая серия опытов показала, что пористость прессовок из ПМВД-0 почти в 2 раза выше, чем из ПМС-1 (табл. 2). Низкая плотность укладки частиц в пресс-форме связана с высокой дисперсностью частиц и их склонностью к агломерации в гранулы с формой, отличающейся от сферической. Неравномерные частицы при укладке создают “мостики” и “арки”, препятствующие их свободному перемещению при приложении давления, поэтому в прессовке сохраняется высокая пористость.

Таблица 2

Свойства материалов из медных порошков			
Параметр	ПМС-1	ПМВД-0	ПМВД-0*
Давление прессования, МПа	400	400	50
Пористость прессовки, %	20	38	58
Пористость спеченных образцов, %	20	31	3
Усадка, об. %	8,9	12,8	60
Микротвердость, МПа	665	596	610
Средний размер зерна, мкм	22,6	2,1	2,3
Ударная вязкость, кДж/м^2	260	220	—
Предел прочности при растяжении, МПа	100	180	—
Относительное удлинение, %	6,7	20,0	—
Удельное электросопротивление, $(\text{Ом} \cdot \text{мм}^2)/\text{м}$	0,021	0,020	0,018
Твердость НВ, МПа	420	440	377

* — с предварительным восстановлением

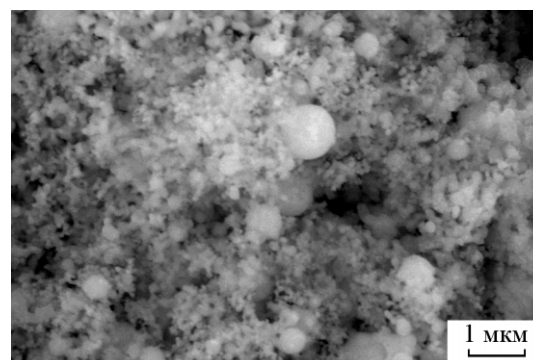


Рис. 1. Электронная микроскопия порошка ПМВД-0.

При спекании образцов ПМВД-0 в водороде в интервале температур 350 – 450°C наблюдали интенсивное выделение водяного пара, образовавшегося при восстановлении оксидов на поверхности медных частиц. Восстановление оксидов с одной стороны способствовало активации спекания благодаря образованию чистых (ювенильных) металлических зон контакта между порошинками, а с другой стороны, выделение газов из прессовки разрушало металлический каркас и способствовало образованию “пузырей” в металле. После спекания пористость материала из ПМВД-0 сократилась на 7 % и осталась довольно высокой. Пористость материала из ПМС-1 не изменилась. Несмотря на высокую пористость спеченного материала из ПМВД-0 (в 1,5 раза выше, чем у ПМС-1) его прочностные свойства оказались в 2 раза выше, относительное удлинение в 3 раза выше, а удельное сопротивление, хоть и незначительно, но меньше, чем у ПМС-1. Уменьшение последнего свидетельствует о формировании при активированном спекании хороших межчастичных контактов, при наличии которых разрушение происходит не по границам зерен, а по телу зерна. Ударная вязкость спеченного из ПМВД-0 материала оказалась ниже на 15 %, чем у ПМС-1, что вызвано высокой пористостью ПМВД-0 и сильной зависимостью ударной вязкости как структурно-чувствительной характеристики, от пористости. Твердость спеченных из ПМВД-0 образцов, несмотря на их высокую пористость, находилась на том же уровне, что и у ПМС-1.

Вторая серия опытов была предпринята для исключения влияния оксидов на поверхности частиц порошка ПМВД-0 на формирование межчастичных контактов и свойства медных порошковых материалов. Для их восстановления был проведен предварительный отжиг прессовок с медленным нагревом, который преследовал цели улучшения металлического контакта при спекании и уменьшения давления

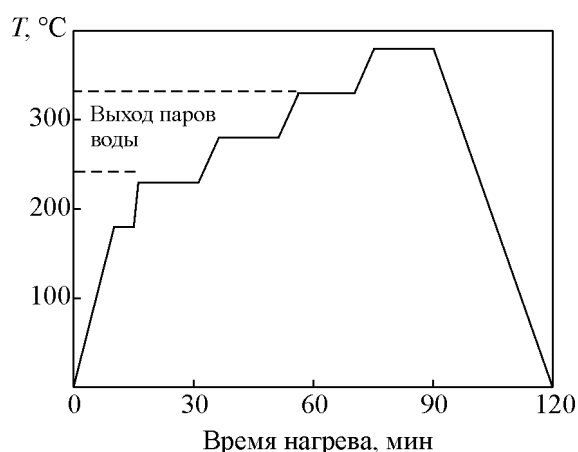


Рис. 2. График нагрева прессовок из ПМВД-0 при восстановительном отжиге.

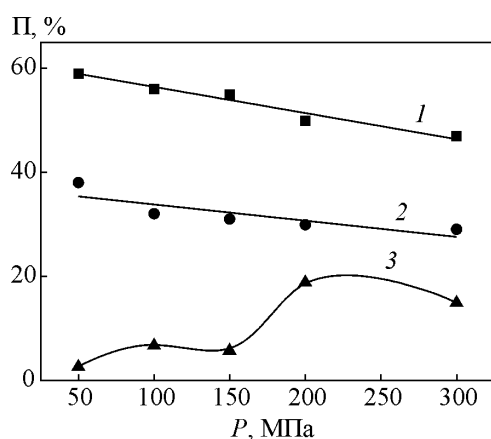


Рис. 3. Пористость образцов, полученных после прессования (1), предварительного отжига (2) и спекания (3), в зависимости от давления прессования.

воды в порах прессовки, которое в предыдущих экспериментах компенсировало усадку и даже приводило к разбуханию образцов. Давление прессования по сравнению с предыдущими экспериментами было снижено, чтобы обеспечить необходимый объем пор для испарения воды при восстановлении поверхностных оксидов. Кроме того, меньшее давление прессования создает меньшие внутренние напряжения в прессовке.

В процессе отжига медных прессовок в интервале температур 230–330 °С (рис. 2), который проводили в кварцевой трубе, помещенной в муфельную печь, наблюдали интенсивный выброс паров воды, образовавшейся в результате восстановления оксидов меди, прекратившийся при температуре выше 330 °С после полного восстановления меди.

Медленное восстановление при низких температурах и короткой временной выдержке в процессе предварительного отжига уже привело к формиро-

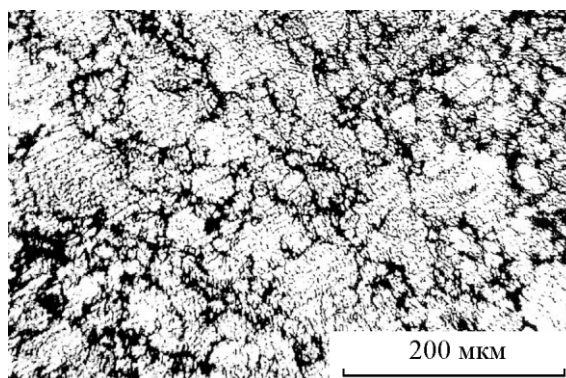


Рис. 4. Микроструктура спеченного из ПМВД-0 материала после травления.

ванию металлического контакта и усадке порошковых прессовок (рис. 3). Пористость после отжига снизилась на 20–30 % для всех образцов, вне зависимости от давления прессования (объемы пор после отжига составили 30–38%). При последующем спекании предварительно восстановленных прессовок в более пористых образцах, условия восстановления в которых были более благоприятными, сформировалась практически беспористая структура, объем пор которой составил только 3–7%.

Этот результат получен для образцов, сформированных при давлениях 50–100 МПа, которые и можно считать оптимальными для прессования порошка ПМВД-0 (рис. 3). Внешний вид образцов с характерным для компактных металлов металлическим блеском, высокая плотность и микроструктура (рис. 4) свидетельствуют о том, что спекание происходило с образованием жидкой фазы, образующейся, по-видимому, за счет плавления частиц порошка ПМВД-0, имеющих нанометровые размеры и, как следствие этого, более низкую температуру плавления.

Измерения твердости показали, что она выше у более плотных образцов (табл. 3), полученных при более низких давлениях прессования. Высокая плотность спеченных материалов на основе ПМВД-0,

Таблица 3

Свойства спеченных из ПМВД-0 медных образцов в зависимости от давления прессования

№	Давление прессования, МПа	НВ, МПа	Усадка, %	Удельное электропротивление, (Ом·мм ²)/м
1	50	377	60	0,018
2	100	436	54	0,019
3	150	415	55	—
4	200	415	44	0,020
5	300	341	42	—

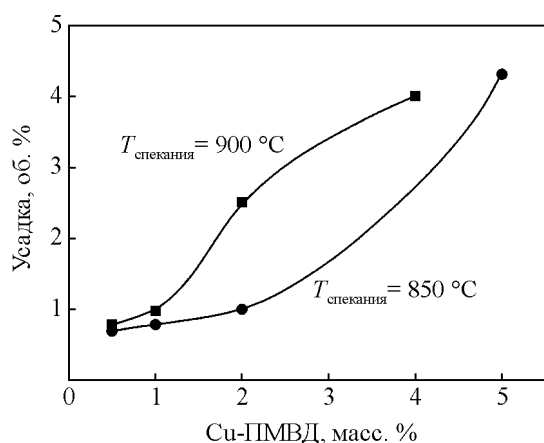


Рис. 5. Зависимость усадки порошковых образцов от содержания ПМВД-0 и температуры спекания.

отсутствие примесей и низкое удельное сопротивление делают их пригодными для использования в качестве электропроводящих контактов.

Одним из способов повысить плотность материалов из электролитического порошка меди может быть производство спеченных медных изделий путем малых добавок ПМВД-0 в порошок ПМС-1. Такой вариант приведет и к значительному уменьшению цены.

Определению величины усадки от процентного содержания порошка ПМВД-0 в ПМС-1 была посвящена третья серия опытов, которая показала, что добавки ПМВД-0 к ПМС-1 в количестве 0,5–5 масс. % обеспечивают повышение плотности спеченной медной композиции пропорционально содержанию ПМВД-0. Так, при относительно низкой температуре спекания (850 °C) в атмосфере водорода каждый процент ПМВД-0 обеспечивает прирост плотности на 1 %, при повышении температуры спекания до 900 °C, вклад ПМВД-0 в интенсивность усадки увеличивается и минимальная пористость становится 20 % (рис. 5).

Выводы

1. При спекании ультрадисперсного порошка ПМВД-0 может быть достигнута минимальная (вплоть до нуля) пористость спеченных материалов, что необходимо для электротехнических изделий.
2. Спеченный порошок ПМВД-0 имеет высокие прочностные свойства благодаря хорошему межчастичному контакту.
3. Для получения высокого качества изделий из ПМВД-0 необходимо создать условия для восстановления поверхности частиц порошка.

4. При добавлении к электролитическому порошку ПМС-1 порошка ПМВД-0 в количестве до 5 масс. % возможно снижение температуры спекания медных изделий на 100 градусов.

5. Порошок ПМВД-0 из-за отсутствия слоя оксидов на поверхности частиц непригоден для спекания в невосстановительных атмосферах и в композициях с другими, чувствительными к кислороду, металлами (например, электроконтактный материал медь-хром, который спекают в вакууме).

6. Обнаруженные эффекты могут быть использованы как для снижения температуры спекания медьсодержащих порошковых материалов, так и для снижения давления прессования крупногабаритных или сложных по форме изделий электротехнического назначения.

Авторы выражают благодарность главному научному сотруднику Института химии твердого тела УрО РАН, доктору химических наук, профессору М.В. Кузнецову за проведенные исследования по РФЭС.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты РФФИ - "Урал" 08-03-99077 р_офи и 09-03-12152-офи_м.

Литература

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Academia, 2005, 192 с.
2. Королев Ю.М., Люлько В.Г. Состояние производства продукции порошковой металлургии настоящего периода в России. Сб. трудов научно-технической конференции "Эффективные материалы, технологии и оборудование для сварки, плазмы, нанесения покрытий, металлообработки и порошковой металлургии". Ростов-на-Дону: Изд-во Донского ГТУ, 2004, с. 7–9.
3. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. Т. 2. Формование и спекание порошков. Учеб. для вузов. М.: МИСИС, 2001, 320 с.
4. Федорченко И.М., Францевич И.Н., Радомысельский Н.Д. и др. Порошковая металлургия: материалы, технология, свойства, области применения: Справочник. Киев: Наукова думка, 1985, 550 с.
5. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. Учеб. пособие. М.: МИСИС, 2006, 182 с.
6. Анциферов В.Н., Боброва С.Н., Оглезнева С.А. и др. Проблемы порошкового материаловедения. Часть 1. Екатеринбург: УрО РАН, 2000, 351 с.
7. Фетисов А.В., Кузнецов М.В. Анализ электронных состояний оксидного слоя на поверхности ультрадисперсной меди методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Журнал прикладной спектроскопии, 2009, т. 76, № 4, с. 552–556.

Оглезнева Светлана Аркадьевна — Научный центр порошкового материаловедения ГОУ ВПО Пермского государственного технического университета (г. Пермь), кандидат технических наук, доцент. Специалист в области порошковой металлургии. E-mail: osa@pm.pstu.ac.

Золотухина Любовь Владимировна — ЗАО НПП “Высокодисперсные металлические порошки” (г. Екатеринбург), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области синтеза, строения и реакционной способности неорганических соединений. E-mail: lvz@rimet.ru.

Арефьев Игорь Геннадьевич — ЗАО НПП “Высокодисперсные металлические порошки” (г. Екатеринбург). Специалист в области химии новых органических и гибридных функциональных материалов. E-mail: thor@fmp.ru.

Гельчинский Борис Рафаилович — Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области металлических нанопорошков и наноматериалов. E-mail: brg@rimet.ru.