

Ф. Г. ЛОВШЕНКО, Г. Ф. ЛОВШЕНКО,
МОГИЛЕВСКИЙ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ
ИНСТИТУТ

УДК 620.22-419.002:621.791.037.2

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ КОНТАКТНОЙ СВАРКИ

Введение

Внедрение в сварочное производство высокопроизводительных роботов и автоматов и конкурентоспособность изделий, получаемых контактной сваркой, во многом сдерживается низкой стойкостью электродов. Материалы, применяемые для их изготовления, должны обладать комплексом физико-механических свойств, взаимоисключающих друг друга исходя из представлений классического материаловедения. Так, наряду с жаропрочностью они должны иметь высокие значения электро- и теплопроводности, электроэрозионной стойкости и стойкости против высокотемпературной коррозии. Используемые в большинстве случаев в качестве материалов для электродов контактной сварки литые дисперсионно-твердеющие бронзы, содержащие элементы (Сг, Zr, Ве), имеющие переменную растворимость в меди, уменьшающуюся практически до нуля при комнатной температуре, к настоящему времени свои возможности исчерпали. Решение проблемы находится на пути создания новых материалов и методов упрочнения. Особый интерес представляет дисперсно-упрочненная медь. Структура дисперсно-упрочненных материалов представляет собой матрицу из металла или сплава, в которой равномерно распределены дисперсные частицы упрочняющей фазы. В качестве последней применяются термодинамически стабильные соединения с высоким значением модуля сдвига, к которым относятся ряд оксидов, карбидов, нитридов, интерметаллидов. С учетом физико-механических свойств, доступности и экологической безопасности наиболее пригодными для этой цели являются оксиды алюминия и магния. Предельного упрочнения можно ожидать у материалов с максимально развитой поверхностью зерен и субзерен, закрепленных и стабилизированных дисперсными частицами упрочняющей фазы. Исходя из анализа теорий дисперсного упрочнения [1–3], оптимальной представляется структура микрокристаллического типа с размером равновесных зерен < 1 мкм. Частицы упрочняющей фазы должны быть < 0,1 мкм, а общий объем их < 10 %. Дисперсное упрочнение имеет очевидные преимущества перед другими видами в интервале 0,60–0,95 $T_{пл}$ основы. Наличие химически стабильных включений упрочняющей фазы в количестве < 10 об. % не оказывает существенного влияния на электро- и теплопроводность, а также на коррозионную стойкость материала.

Известными способами получения дисперсно-упрочненных композиций, нашедшими промышленное применение, являются химическое смешивание, разложение смеси солей, водородное восстановление в растворах, химическое осаждение из растворов, внутреннее окисление, механическое легирование [4–6]. Технология производства материалов, основанная на всех перечисленных способах, исключая последний, дорогостоящая и не позволяет реализовать все преимущества дисперсного упрочнения. Химические методы также экологически небезопасны. В связи с этим большой интерес представляет процесс, основанный на механическом легировании, реализация которого создает предпосылки для формирования материала с оптимальными параметрами структуры и свойств [7–9].

Цель настоящей работы — создание методологии подбора легирующих компонентов, исследование влияния технологических факторов на формирование фазового состава, структуры и физико-механических свойств и оптимизация технологического процесса получения дисперсно-упрочненных механически легированных материалов на основе меди для электродов контактной сварки.

Методика проведения исследований, материалы и оборудование

Механическое легирование заключается в интенсивном смешивании порошков основы и упрочняющей фазы в мельницах с повышенной энергонапряженностью [10, 11].

Исходный размер частиц основы может достигать десятков микрометров, что дает возможность ис-

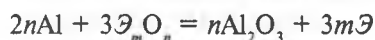
пользовать порошки, выпускаемые в промышленном масштабе. Упрочняющая фаза, как правило, вводится в дисперсном виде. Механическое легирование позволяет достичь равномерного распределения упрочняющей фазы, введенной самостоятельно, но в многокомпонентных композициях результаты выше, если она предварительно распределена в одной из металлических составляющих смеси. При размоле в атриторах частицы, подвергаясь холодной пластической деформации, разрушаются, а из осколков путем сварки возникают новые. Указанные процессы многократно повторяются во времени до тех пор, пока не образуется композиция, в которой диспергированные частицы исходных компонентов равномерно распределены друг в друге. Продукт размолы представляет собой гранулы пластинчатой, осколочной или сферической формы с размером частиц 0,05—3,00 мм. Механическое легирование может применяться для производства дисперсно-упрочненных композиций на основе никеля [10—12], алюминия [13—15], железа, меди [16, 17]. Недостатком метода является то, что значительное упрочнение может быть достигнуто только при использовании тонких порошков. Однако и в этом случае материалы имеют более низкую прочность, чем при производстве их химическими методами и внутренним окислением.

Прогресс в области производства дисперсно-упрочненных материалов, обладающих высоким комплексом физико-механических свойств, обеспечивает появившаяся в конце 70-х годов технология, основанная на реакционном механическом легировании [4, 5, 18—21].

В отличие от обычного механического легирования, при котором имеет место формирование гранулированной композиции с равномерным распределением диспергированных исходных компонентов, в этом случае в процессе обработки в энергонапряженной мельнице - механореакторе наряду с диспергированием происходит взаимодействие между исходными веществами (механохимический синтез), вызывающее образование новых фаз. При оптимальных условиях реализации процесса механически синтезированные фазы находятся в ультрадисперсном состоянии и при высоком значении модуля сдвига надежно стабилизируют высокоразвитую поверхность границ зерен и субзерен основы, что обеспечивает большой упрочняющий эффект, сохраняющийся практически до температуры плавления основы [22, 23].

Технологический процесс изготовления материалов включает в себя следующие стадии: проектирование исходного состава шихты, обработку шихты в механореакторе и получение дисперсно-упрочненной композиции, холодное прессование брикетов, отжиг брикетов, горячую экструзию полуфабрикатов.

Применявшаяся в работе методика моделирования фазового состава материалов основана на термодинамическом анализе равновесных процессов, возможных в системе. Она базируется на тезисе, что при режимах механического легирования, реализуемых на практике и характеризующихся относительно низкой энергонапряженностью, в разбавленных гетерофазных системах заметное развитие получают только превращения, направленные на уменьшение энергии Гиббса, а длительное высокотемпературное воздействие, которому подвергаются при переработке в полуфабрикаты механически легированные композиции, приведет к формированию материала с фазовым составом, близким к равновесному. В этом случае в качестве легирующих должны использоваться компоненты, способные, исходя из термодинамики равновесных процессов, взаимодействовать в твердом состоянии между собой или с основой с образованием фаз, обладающих высоким значением модуля сдвига и термодинамической стабильностью. Для получения оксида алюминия, эффективно упрочняющего медь [9], в качестве легирующих компонентов исходная шихта должна содержать, с одной стороны, алюминий и с другой — кислородсодержащее соединение, имеющее относительно низкую термодинамическую стабильность. С целью создания простой и воспроизводимой технологии реакционного механического легирования последнее в нормальных условиях должно находиться в жидком или твердом состоянии. Представляют интерес прежде всего оксиды элементов, имеющих большее значение энергии Гиббса образования, чем Al_2O_3 . С учетом того, что элемент (Э), восстанавливающийся при протекании окислительно-восстановительной реакции



из легирующего оксида ($\mathcal{E}_m O_n$), не должен отрицательно влиять на физико-механические свойства проектируемого материала, круг веществ, используемых для этой цели, ограничен. Он может включать в себя оксиды элементов, имеющих незначительную растворимость в меди, что является обязательным условием получения материала с электропроводностью, близкой к электропроводности основы. Кроме оксидов меди, заслуживают внимания оксиды тугоплавких элементов (Mo, W, Nb, V, Cr, Zr), а также оксиды азота. При восстановлении из оксидов тугоплавкие металлы способны выполнять роль упрочняющих фаз. Полностью отвечает требованиям, предъявляемым к ним, и нитрид алюминия (AlN), образование которого термодинамически вероятно в композиции, легированной оксидами азота.

Содержание алюминия в базовых композициях составляло 0,8 %. Концентрация кислорода, вводимого с легирующим оксидом, стехиометрична содержанию алюминия и равна 0,71 %. Согласно расчету, это обеспечивает образование Al_2O_3 в количестве ~1,5 мас. % или ~4,0 об. %. В качестве легирующих оксидов использованы NO_2 , CuO , MoO_3 , V_2O_5 , NbO , Cr_2O_3 , ZrO_2 , энергия Гиббса (ΔG_f^T) образования которых

изменяется в широком интервале: от +81,6 кДж/моль атомов О у NO_2 до — 547 кДж/моль атомов О у ZrO_2 , что позволяет установить роль термодинамического фактора на протекание фазовых превращений в системах.

В термодинамике рассматриваются лишь исходное и конечное состояние системы и не принимаются во внимание пути перехода. Равновесное состояние определяется условием минимума свободной энергии (для изобарно-изотермических условий — это энергия Гиббса) или максимума энтропии. В связи с этим термодинамический расчет сводится к поиску соединений, которые могут образовываться из элементов, входящих в состав исходных веществ, и определению их количественного соотношения. Элементарное состояние системы соответствует нулевому значению ΔG_T^0 . Изменение ΔG_T^0 при протекании реакций рассчитывалось по методу абсолютных энтропий в его наиболее точном третьем приближении [24].

Для получения материалов применялись порошки меди ПМС-1, алюминия ПА4 и оксидов марки "Ч". Реакционное механическое легирование проводилось в четырехкамерной вибромельнице гирационного типа. Условия обработки в механореакторе изменялись в пределах: амплитуда колебаний рабочей камеры (r) — 3—7 мм; частота колебаний (ω) — 10—35 с^{-1} ; нормальное ускорение шаров (a) — 50—180 $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$; степень заполнения рабочей камеры шарами (ϵ) — 30—90 %; отношение объемов, занимаемых шарами и шихтой, (k) — 3—10; температура процесса (t) — 20—140 $^{\circ}\text{C}$; диаметр шаров (d) — 11,15 мм; продолжительность обработки (τ) — 2—12 ч. Брикетирование до плотности 70—75 % осуществлялось холодным прессованием. Прессовки подвергались отжигу, основными целями которого являлись дегазация, а также завершение фазовых и структурных превращений, имевших место при механическом легировании, достижение которого обеспечивает стабилизацию фазового состава, структуры и физико-механических свойств материалов. Температура процесса изменялась в пределах 600—1000 $^{\circ}\text{C}$, продолжительность составляла 2—10 ч. Основные исследования выполнялись при отжиге в вакууме, сравнительные, направленные на выявление влияния атмосферы обработки на свойства, — в водороде и аргоне. Полуфабрикаты получали горячей экструзией. Скорость истечения материала составляла 0,12—0,17 $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$. Коэффициент вытяжки равнялся 5, 10, 15, 20. Температура нагрева брикетов — 650—850 $^{\circ}\text{C}$, температура нагрева прессового инструмента — 500—700 $^{\circ}\text{C}$.

Изучение структуры и свойств проводили с использованием стандартных методик и оборудования.

Результаты исследования и их обсуждение

Для сравнения результатов термодинамического анализа, расчеты которого приведены на 1 моль атомов О, в большинстве исследованных систем в интервале температур 298—1356 К основной реакцией является взаимодействие алюминия с легирующим оксидом с образованием Al_2O_3 и восстановленного элемента (табл. 1). Изменение энергии Гиббса при нормальных условиях в результате протекания окислительно-восстановительной реакции с участием CuO , MoO_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , NbO , ZrO_2 соответственно равно —401, —303, —180, —175, —146, —12 кДж/моль атомов О. Увеличение температуры до температуры плавления меди (1356 К) в композициях, исключая систему с V_2O_5 , практически не оказывает влияния на ΔG_T^0 системы. В последней с увеличением температуры ΔG_T^0 повышается и при ~ 900 К становится равной нулю. В композиции с ZrO_2 во всем исследованном температурном интервале термодинамически наиболее вероятным является взаимодействие алюминия не с легирующим оксидом, а с медью с образованием CuAl_2 . В системе с V_2O_5 это имеет место при температурах выше ~ 850 К, что делает термодинамически неоправданным применение этих оксидов в качестве кислородсодержащих добавок.

Таблица 1. Состав композиции, основная реакция и упрочняющая фаза

Состав композиции	Основная реакция	Упрочняющая фаза
$\text{Cu}-2/3\text{Al}-\text{CuO}$	$2/3\text{Al}+\text{CuO}=1/3\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cu}$	Al_2O_3
$\text{Cu}-2/3\text{Al}-1/3\text{MoO}_3$	$2/3\text{Al}+1/3\text{MoO}_3=1/3\text{Al}_2\text{O}_3+1/3\text{Mo}$	Al_2O_3 , Mo
$\text{Cu}-2/3\text{Al}-1/5\text{V}_2\text{O}_5$	$2/3\text{Al}+1/5\text{V}_2\text{O}_5=1/3\text{Al}_2\text{O}_3+2/5\text{V}$	Al_2O_3 , V
$\text{Cu}-2/3\text{Al}-\text{NbO}$	$2/3\text{Al}+\text{NbO}=1/3\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Nb}$	Al_2O_3 , Nb
$\text{Cu}-2/3\text{Al}-1/3\text{Cr}_2\text{O}_3$	$2/3\text{Al}+1/3\text{Cr}_2\text{O}_3=1/3\text{Al}_2\text{O}_3+2/3\text{Cr}$	Al_2O_3 , Cr
$\text{Cu}-2/3\text{Al}-1/2\text{ZrO}_2$	$1/3\text{Cu}+2/3\text{Al}=1/3\text{CuAl}_2$	CuAl_2 , ZrO_2

Взаимодействие между исходными компонентами может происходить через ряд промежуточных продуктов, наличие которых в материале будет указывать на незавершенность превращений и отсутствие термодинамического равновесия в системе. На рис. 1—3 представлена графическая интерпретация температурной зависимости величины ΔG_T^0 термодинамически вероятных превращений в наиболее перспективных композициях с CuO и MoO_3 , а также в композиции с ZrO_2 . Сопоставление результатов термодинамического анализа и экспериментальных данных по фазовому составу позволяет судить о направлении протекания превращений в реальных условиях и степени их завершенности.

Исследования влияния технологических факторов на физико-механические свойства и оптимизация технологии проводились на системе, содержащей в качестве поставщика кислорода оксид меди (CuO). При определе-

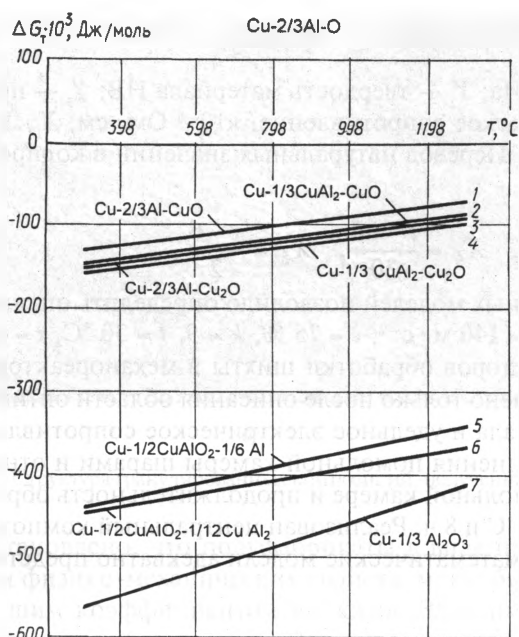


Рис. 1. Влияние температуры на значение термодинамического потенциала реакции в системе Cu—Al—CuO

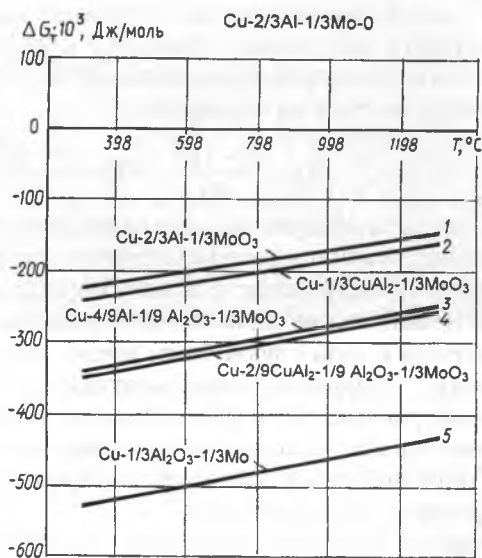


Рис. 2. Влияние температуры на значение термодинамического потенциала реакции в системе Cu—Al—MoO₃

нии граничных значений изменения переменных использовали традиционный подход, при котором устанавливали зависимость параметров от одного из факторов при постоянном значении других. Параметрами оптимизации являлись твердость, предел прочности при растяжении, относительное удлинение и электрическое сопротивление. Установлено, что реакционное механическое легирование получает заметное развитие при следующих значениях факторов: $a \geq 70 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$, $\epsilon \geq 55 \%$, $k \geq 5$, $\tau \geq 4 \text{ ч}$. Продуктом механического легирования служила дисперсно-упрочненная гранулированная композиция с размером частиц 0,2—1,0 мкм, имеющая микрокристаллический тип структуры с размером зерен менее 1,0 мкм (рис. 4) и характеризующаяся дисперсным и равномерным распределением компонентов. Установлено, что в процессе обработки в механореакторе в той или иной мере получают развитие механически активируемые окислительно-восстановительные превращения, основными продуктами которых являются оксиды алюминия и элементы, восстановленные из легирующего оксида.

Повышение энергонапряженности режима обработки и дозы потребленной энергии за счет увеличения ускорения размалывающих тел (a) до $140 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$, степени заполнения помольной камеры шарами (ϵ) до 75%, отношения объема шаров к объему смеси (k) до 9 и продолжительности обработки (τ) до 8 ч приводит к возрастанию твердости, прочности и электропроводности материала по закону, близкому к линейному. Наблюдается обратная зависимость этих параметров от температуры в помольной камере. Минимальное значение этого фактора, обеспечиваемое применением водяного охлаждения, составляет $\approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Максимальное значение температуры, при котором устойчиво протекает процесс механического легирования, составляет $\approx 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Линейная зависимость параметров от исследуемых факторов, изменяющихся в приведенных выше пределах, позволяет оптимизировать технологический процесс механического легирования с использованием математического планирования эксперимента — метода Бокса—Уилсона. Получены линейные модели

$$Y_1 = 1888 + 250X_1 + 175X_2 + 138X_3 - 88X_4 + 138X_5, \quad (1)$$

$$Y_2 = 179 + 22X_1 + 17X_2 + 12X_3 - 8X_4 + 13X_5, \quad (2)$$

$$Y_3 = 801 + 114X_1 + 66X_2 + 41X_3 - 26X_4 + 41X_5, \quad (3)$$

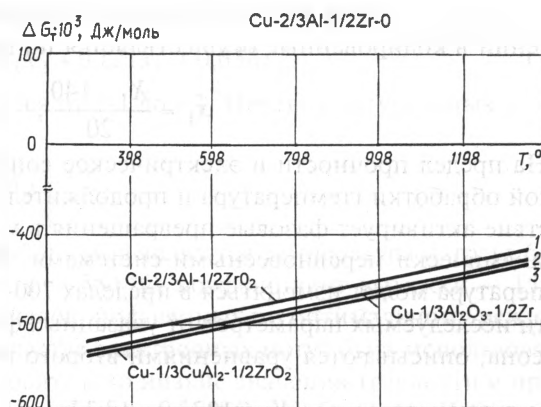


Рис. 3. Влияние температуры на значение термодинамического потенциала реакции в системе Cu—Al—ZrO₂

$$Y_4 = 2,639 - 0,135X_1 - 0,117X_2 - 0,098X_3 + 0,032X_4 - 0,078X_5, \quad (4)$$

где Y_1 — микротвердость гранулированной композиции, МПа; Y_2 — твердость материала НВ; Y_3 — предел прочности при растяжении, МПа; Y_4 — удельное электрическое сопротивление, $\times 10^{-6}$ Ом · см; X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 — соответственно кодированные значения $a, \varepsilon, k, t, \tau$. Перевод натуральных значений в кодированные осуществляется по формулам:

$$X_1 = \frac{a-110}{30}, \quad X_2 = \frac{\varepsilon-65}{10}, \quad X_3 = \frac{k-7}{2}, \quad X_4 = \frac{t-60}{30}, \quad X_5 = \frac{\tau-6}{2}. \quad (5)$$

Крутое восхождение по градиентам построенных линейных моделей позволило определить оптимальные условия реакционного механического легирования: $a = 140$ м · с⁻², $\varepsilon = 75$ %, $k = 9$, $t = 30$ °С, $\tau = 8$ ч.

Полное представление о влиянии технологических факторов обработки шихты в механореакторе на физико-механические свойства материала может быть получено только после описания области оптимума. Параметрами в этом случае были предел прочности материала и удельное электрическое сопротивление; факторами — ускорение размалывающих тел, степень заполнения помольной камеры шарами и отношение объема рабочих тел к объему шихты. Температура в помольной камере и продолжительность обработки оставались постоянными и равнялись соответственно 30 °С и 8 ч. Реализован центральный композиционный ортогональный план второго порядка. Полученные математические модели адекватно представляют результаты экспериментов:

1) предел прочности материала (σ_B , МПа):

$$y_1 = 1093 + 10x_1 - 8x_2 + 21x_3 - 9x_1x_2 - 5x_1x_3 - 57x_1^2 - 71x_2^2 - 7x_3^2; \quad (6)$$

2) удельное электрическое сопротивление (ρ , $\times 10^{-8}$ Ом · м):

$$y_2 = 2,385 + 0,025x_1 + 0,160x_3 + 0,042x_1x_2 + 0,044x_1x_3 + 0,080x_1^2 + 0,100x_2^2 - 0,050x_3^2, \quad (7)$$

где x_1, x_2 и x_3 — кодированные значения факторов, изменяющиеся от -1 до $+1$. Перевод натуральных значений в кодированные осуществляется по выражениям:

$$x_1 = \frac{X_1 - 140}{20}, \quad x_2 = \frac{X_2 - 75}{10}, \quad x_3 = \frac{X_3 - 12}{3}.$$

На предел прочности и электрическое сопротивление материала оказывают влияние условия термической обработки (температура и продолжительность) холоднопрессованных брикетов. Термическое воздействие активирует фазовые превращения в механически легированных композициях, являющихся термодинамически неравновесными системами. Получены граничные значения условий отжига брикетов. Температура может изменяться в пределах 700—800 °С, продолжительность обработки — 2—10 ч. Зависимости исследуемых параметров от указанных факторов, установленные с использованием метода Бокса—Уилсона, описываются уравнениями второго порядка

$$Y_1 = 1023,0 - 13,3X_1 + 18,3X_2 - 20,0X_1X_2 - 16,0X_1^2 - 29,3X_2^2, \quad (8)$$

$$Y_2 = 2,259 - 0,079X_1 - 0,063X_2 + 0,011X_1X_2 + 0,009X_1^2 + 0,012X_2^2, \quad (9)$$

где Y_1 — предел прочности при растяжении, МПа; Y_2 — удельное электрическое сопротивление, $\times 10^{-6}$ Ом · см; X_1 и X_2 — соответственно кодированные значения температуры и продолжительности отжига брикетов. Перевод натуральных значений в кодированные осуществляется по формулам:

$$X_1 = \frac{t-750}{50}, \quad X_2 = \frac{\tau-6}{4}.$$

Оптимальными условиями термической обработки холоднопрессованных брикетов являются $t = 750$ °С, $\tau = 6$ ч. Область оптимума термической обработки адекватно описывается математическими моделями второго порядка:

1) предел прочности (σ_B , МПа):

$$y_1 = 1021 - 13x_1 + 18x_2 - 20x_1x_2 - 17x_1^2 - 29x_2^2; \quad (10)$$

2) удельное электрическое сопротивление (ρ , $\times 10^{-8}$ Ом · м):

$$y_2 = 2,257 - 0,079x_1 - 0,063x_2 + 0,011x_1x_2 + 0,010x_1^2 + 0,012x_2^2, \quad (11)$$

где x_1 и x_2 — кодированные значения факторов, изменяющиеся от -1 до $+1$. Перевод натуральных значений в кодированные осуществляется по выражениям:

$$x_1 = \frac{X_1 - 750}{50}, \quad x_2 = \frac{X_2 - 6}{4}.$$

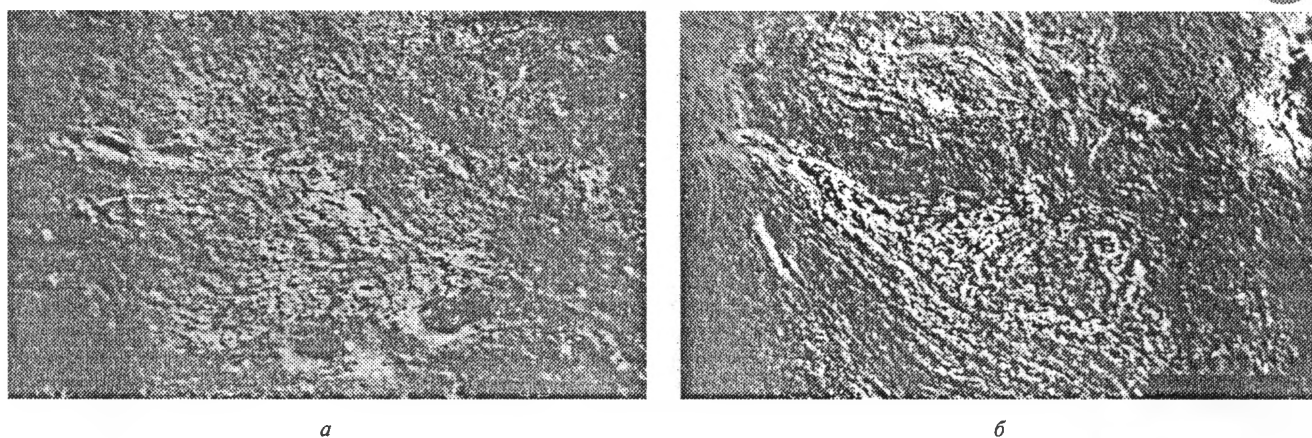


Рис. 4. Структура гранулированных композиций, полученных механическим легированием оксидами CuO (а) и ZrO₂ (б). РЭМ. ×2500

Установлено, что полуфабрикаты в виде прутков различного профиля, обладающие высоким комплексом физико-механических свойств, могут быть получены методом горячего прессования — экструзией с большим коэффициентом вытяжки. Зависимость предела прочности (y_1) и удельного электрического сопротивления (y_2) от условий горячего прессования (температуры (x_1) и степени обжатия (x_2)) описывается уравнениями второго порядка:

1) предел прочности (σ_B , МПа):

$$y_1 = 1011 + 22x_1 + 117x_2 - 97x_1^2 - 72x_2^2; \quad (12)$$

2) удельное электрическое сопротивление (ρ , $\times 10^{-8}$ Ом·м):

$$y_2 = 2,403 - 0,137x_1 - 0,167x_2 + 0,047x_1x_2 + 0,121x_1^2 + 0,038x_2^2, \quad (13)$$

где x_1 и x_2 — кодированные значения факторов, изменяющиеся от -1 до $+1$. Перевод натуральных значений в кодированные осуществляется по выражениям:

$$x_1 = \frac{X_1 - 760}{40}, \quad x_2 = \frac{X_2 - 12}{8}.$$

Оптимальными условиями горячего прессования полуфабрикатов являются температура нагрева брикетов — 750 °С, температура нагрева прессового инструмента — 550 °С, коэффициент вытяжки — 15.

Фазовый состав и физико-механические свойства материалов, полученных по оптимальному режиму, приведены в табл. 2. Анализ последних показывает, что в качестве электродных могут быть использованы материалы, легированные оксидами меди и молибдена. Относительно низкие значения твердости и прочности и высокое электрическое сопротивление материалов, легированных V₂O₅, NbO, Cr₂O₃, ZrO₂, обусловлены слабым развитием окислительно-восстановительных процессов в этих системах, что вызвано малым значением ΔG_r^0 реакции взаимодействия алюминия с исходным оксидом. Последний в виде включений размером ~ 1 мкм присутствует в структуре этих материалов, влияние которых значительно ниже, чем механически и термически синтезированной в результате протекания при реализации технологии окислительно-восстановительных реакций фазы Al₂O₃, находящейся в ультрадисперсном состоянии. Относительно высокое электрическое сопротивление этих материалов обусловлено растворением в основе части алюминия, не участвовавшего в окислительно-восстановительных превращениях, концентрация которого в твердом растворе достигает 0,4—0,6%. Размер зерен основы в этих материалах составляет 0,6—0,8 мкм. Структура материала, легированного оксидом ванадия V₂O₅, характерная для этой группы, показана на рис. 5, а.

Таблица 2. Фазовый состав и физико-механические свойства материалов

Легировующий оксид	Фазовый состав	Физико-механические свойства		
		НВ	σ_B , МПа	ρ , $\times 10^{-6}$ Ом·см
CuO	Cu, CuAl ₂ , Al ₂ O ₃	245	1040	2,186
MoO ₃	Cu, CuAl ₂ , Al ₂ O ₃ , Mo	250	1060	2,179
V ₂ O ₅	Cu(Al), CuAl ₂ , Al ₂ O ₃ , V, V ₂ O ₃	180	720	3,182
NbO	Cu(Al), CuAl ₂ , Al ₂ O ₃ , Nb, NbO	170	690	3,186
Cr ₂ O ₃	Cu(Al), CuAl ₂ , Al ₂ O ₃ , Cr, Cr ₂ O ₃	175	700	3,194
ZrO ₂	Cu(Al), CuAl ₂ , ZrO, ZrO ₂	175	720	3,199

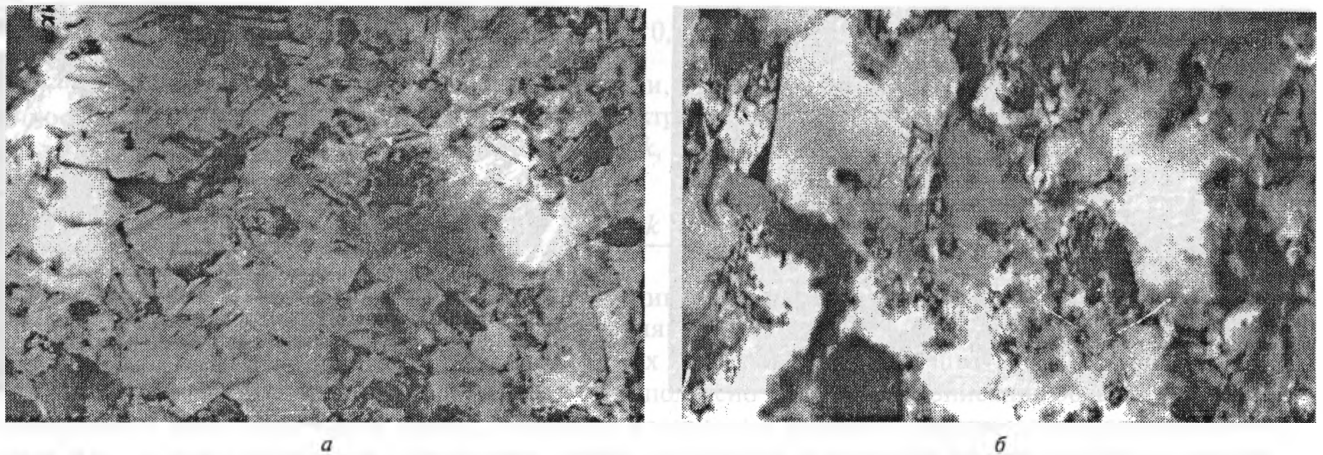


Рис. 5. Структура материалов, полученных механическим легированием оксидами CuO (а) и ZrO₂ (б). ПЭМ. ×60 000

Высокий комплекс физико-механических свойств материалов, полученных легированием CuO и MoO₃, определяется их структурой (рис. 5, б), которая характеризуется следующими параметрами: размер зерен основы ≤ 0,5 мкм, размер блоков ≤ 50 нм. Границы зерен и субзерен стабилизированы включениями Al₂O₃ размером ≤ 20 нм. Имеются также отдельные включения CuAl₂ величиной ≤ 0,1 мкм. В материале с MoO₃, кроме того, наблюдаются частицы молибдена размером ≤ 0,2 мкм.

Установлено, что механические свойства — предел прочности и предел текучести зависят от среднего размера зерна, что указывает на основную роль данного фактора в упрочнении. Это подтверждается хорошей выполнимостью соотношения Холла—Петча для предела текучести. Зависимость $\sigma_T = f(d_3^{-1/2})$, где d_3 — диаметр зерна, является линейной. Роль дисперсных частиц Al₂O₃ заключается прежде всего в стабилизации границ зерен и субзерен. Их стабилизирующее влияние определяет высокую температуру рекристаллизации материала, которая в зависимости от исходного состава композиции находится в пределах 700—950 °С. С уменьшением ΔG_T^0 образования легирующего оксида она понижается.

Разработанные материалы и технология их получения внедрены в производство, что обеспечило повышение стойкости электродов контактной точечной сварки в 1,5—3,5 раза.

Выводы

1. Технология, основанная на реакционном механическом легировании, обеспечивает получение высокопрочных материалов на основе меди, сочетающих зернограницное и дисперсное упрочнение.
2. Высокие значения прочности и электропроводности имеют материалы, полученные по оптимальному режиму с использованием в качестве легирующих компонентов алюминия, с одной стороны, и оксида с относительно высоким значением ΔG_T^0 — с другой, технологический процесс получения которых сопровождается механически и термически активируемыми окислительно-восстановительными превращениями, вызывающими образование Al₂O₃.
3. Оптимальной является структура материала со следующими параметрами: размер зерен основы ~ 0,5 мкм, размер блоков ~ 50 нм, размер включений термодинамически стабильной фазы Al₂O₃ ~ 20 нм.
4. Разработанные материалы перспективны для изготовления деталей сварочного оборудования высокой электропроводности, работающих в жестких температурно-силовых условиях, к которым относятся электроды контактной сварки, токоподводящие наконечники сварочных полуавтоматов, электрод-инструмент для электроэрозионной обработки.

Литература

1. Fisher J. C., Hart E. W., Pry K. M. Dispersion strengthened metals // Acta Metallurgica. 1953. Vol. 1, N 1. P. 336—343.
2. Ansell G. S., Leneil F. V. Criteria for yielding of dispersionstrengthened alloys // Acta Metallurgica. 1960. Vol. 8, N 9. P. 612—616.
3. Ashby M. F., Ansell G. S., Cooper T. D. The theory of critical shear stress and work hardening of dispersion-hardened crystals // Oxide dispersion strengthening. Metallurgical Society Conferences. New York, 1966. P. 143—205.
4. Композиционные материалы: Справ. / Под ред. Д. М. Карпиноса. Киев, 1985.
5. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справ. / И. М. Федорченко, И. Н. Францевич, И. Д. Радомысльский и др. Киев, 1985.
6. Портной К. И., Бабич Б. Н. Дисперсно-упрочненные материалы. М., 1974.
7. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, 1986.
8. Хайнике Г. Трибохимия: Пер. с англ. М., 1987.
9. Витязь П. А., Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди. Мн., 1998.
10. Пат. 1909781 ФРГ, МКИ В 22 1/00. Metallpulver und Verfahren zu seiner Herstellung / J.S. Benjamin (ФРГ). Заявлено 01.03.68. Опубл. 07.06.71.

11. Benjamin J. S. Mechanical alloying // Scientific American. 1976. N 5. P. 40—48.
12. Benjamin J. S., Volin T. E. The mechanism of mechanical alloying // Metal. Trans. 1974. Vol. 5, N 8. P. 1929—1934.
13. Пат. 3740210 США, МКИ В 22 f 9/00. Mechanical alloyed aluminium-aluminium oxide / М. I. Bomford (США); J. S. Benjamin (США). Заявлено 06.07.71. Опубл. 19.06.73.
14. Benjamin J. S., Bomford M. I. Dispersion strengthened aluminium made by mechanical alloying // Metal. Trans. 1977. Vol. 8A. S. 1301—1305.
15. Layyous F. F., Nadiv S., Lin I. J. The correlation between mechanical alloying and microstructure of Al-Li-Mg alloys // Int. Conf. Powder Met. London, 2—6 July, 1990: PM 90. Vol. 1. London, 1990. P. 171—179.
16. Morris M. A., Morris D. G. Microstructural refinement and associated strength of copper alloys obtained by mechanical alloying // Mater. Sci. and Eng. A. 1989. Vol. 111. P. 115—127.
17. Schroth J. G., Franetovic V. Mechanical alloying for heat-resistant copper alloys // J. Metals. 1989. Vol. 41, N 1. P. 37—39.
18. Jangg G., Kutner F., Korb G. Dispersionsgehartete Werkstoffe auf Basis von Aluminium und Kupfer // Pulvermetall Tag. Dresden. 1977. Bd 1. S. 13—17.
19. Lowschenko F., Kutner F., Jangg G. Dispersionsgehartete Cu—MgO—Werkstoffe // Planseeberichte Fur Pulvermetallurgie. 1977. Bd 25, N 4. S. 297—302.
20. Lowschenko F., Kutner F., Jangg G. Eigenschaften von dispersionsgeharteten Al—Al₄C₃—Werkstoffen // Planseeberichte fur Pulvermetallurgie. 1977. Bd 25, N 3. S. 205—213.
21. Алюминий: свойства и физическое материаловедение: Справ. / Под ред. Дж. Е. Хэтча. М., 1989.
22. Физико-химические процессы образования сплавов при механическом легировании. Стадия реакционного спекания гранул / Ф. Г. Ловшенко, О. Б. Первалова, Ю. Ф. Иванов и др. // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 6. С. 121—125.
23. Физико-химические процессы образования сплавов при механическом легировании / Ф. Г. Ловшенко, Ю. Ф. Иванов, О. Б. Первалова и др. // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 5. С. 121—127.
24. К и р е в В. А. Курс физической химии. М., 1975.

НОВЫЕ ПОСТУПЛЕНИЯ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ДОКУМЕНТОВ

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ТРАНСЛЯТОР СОВРЕМЕННЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ. Уникальное издание, позволяющее легко определить состав, свойства и назначение более 4000 марок металлов и сплавов, выпускаемых в СНГ, США, Японии и развитых странах Европы, а также подобрать их аналоги и эквиваленты в национальных стандартах. Транслятор содержит наиболее полную информацию о металле-продукции СНГ, базирующуюся на стандартах, действующих в странах Содружества. Транслятор, изданный на русском и английском языках, состоит из четырех томов:

- ТОМ 1 (1730 марок конструкционных, инструментальных, жаростойких, жаропрочных, коррозионно-стойких сталей и твердых сплавов)
- ТОМ 2 (1340 марок чугунов, литейных, рельсовых, прецизионных, низкотемпературных, строительных, электротехнических, высокопрочных сталей, сплавов и жестей)
- ТОМ 3 (970 марок сплавов на основе никеля, титана, алюминия, меди и магния)
- ТОМ 4 (сортамент черных металлов)

Каждый том транслятора содержит краткий многоязычный терминологический словарь по соответствующей тематике.

Издания не продаются!

**Ознакомиться с изданиями, а также заказать копии необходимых страниц
можно по адресу: г. Минск, пр-т Машерова, 7,
читальный зал нормативно-технической документации, комн. 503,
тел.(017) 226-65-04**