

Влияние температуры ударного спекания в вакууме на физико-механические свойства композитов Cu—Cr

А. И. Толочин, А. В. Лаптев, Е. В. Хоменко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, e-mail: tau@ipms.kiev.ua

Изучено влияние температуры ударного спекания в вакууме на микроструктуру, электросопротивление и механические свойства композитов Cu—30Cr, Cu—50Cr (% (мас.)). Показано, что технология ударного спекания смеси порошков хрома и меди, полученной с использованием мельницы нового типа, которая разработана в ИПМ НАН Украины, позволила за один технологический цикл достигнуть плотности 98—99% от теоретической, твердости 145—155 HV₁₀ по Виккерсу, механической прочности на разрыв 350—450 МПа. Эти показатели превышают уровень свойств материала аналогичного состава, который применяется в промышленном производстве вакуумных контактов.

Ключевые слова: ударное спекание, композиты Cu—Cr, механические характеристики, электросопротивление.

Введение

Электрические контакты коммутаторов силовых и высоковольтных цепей подвергаются воздействию токов короткого замыкания и из-за высокой плотности тока в отдельных (локальных) местах поверхности контакта происходит плавление металла, вследствие чего в таких зонах образуются участки сварки. Устойчивость контактов к свариванию является одним из важнейших из качеств. Проблема сваривания была преодолена благодаря разработке специальных контактных накладок из композитов Cu—Cr, которые обеспечили высокую отключающую способность выключателей в коммутационных сетях, износостойкость и устойчивость контактной пары к свариванию. Поэтому в электрических сетях высокого напряжения 6—35 кВ для отключения больших токов наилучшим образом зарекомендовали себя быстродействующие выключатели в виде вакуумных дугогасительных камер с контактами Cu—Cr. Наиболее распространенным в настоящее время материалом контактной пары вакуумной дугогасительной камеры являются композиты составов Cu—(25—50% (мас.)) Cr* [1—3]. Такие композиты получают, как правило, жидкофазным спеканием при достаточно высокой температуре, что, однако, не исключает наличие некоторой пористости в образцах. Большое содержание хрома в смеси ухудшает процесс уплотнения и приводит к повышенной пористости изделий и снижению свойств и стойкости контактов. Кроме того, высокая температура спекания образцов способствует росту частиц хрома и укрупнению структуры в целом, а также образованию в спеченной структуре агломератов хромовых частиц, что также отрицательно влияет на механи-

*Здесь и далее составы композитов приведены в % (мас.).

ческие свойства изделий. В связи с этим интерес представляют альтернативные жидкофазному спеканию методы консолидации порошков и, в частности, методы, основанные на горячей обработке давлением. Один из таких методов — ударное спекание, то есть спекание с одновременным уплотнением высоким давлением. При этом весьма важной особенностью данного метода является способность осуществлять нагрев и прессование порошковых заготовок в вакууме не хуже 10^{-2} Па.

Цель данного исследования — изучить влияние температуры и ударного спекания в вакууме на плотность, структуру и свойства композитов составов Cu—30Cr и Cu—50Cr.

Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов для порошковых смесей Cu—30Cr и Cu—50Cr использовали порошки электролитической меди и хрома, восстановленного гидридом кальция (рис. 1). Чистота порошков соответствовала содержанию основного металла 99,3% (мас.). В связи с тем, что при смешивании порошков в исходном состоянии в шаровой мельнице равномерность распределения компонентов в смеси не обеспечивалась, предварительно порошок меди размалывали в мельнице нового типа, разработанной в ИПМ НАН Украины [4]. Затем осуществляли совместный размол—смешивание в барабанном смесителе с размольными телами в течение 1 ч. Из полученной смеси прессовали цилиндрические заготовки диаметром 25 мм при давлении 150 МПа. Прессовки загружали в вакуумную камеру, нагревали до заданной температуры 60 мин и выдерживали при этой температуре 20 мин. После выдержки заготовку подвергали уплотнению за счет кинетической энергии подвижных частей установки, в результате чего давление прессования достигало ~ 1200 МПа. Прессование проводили при температурах 750, 850, 950 и 1050 °С. Цилиндрические заготовки после уплотнения разрезали на прямоугольные штабики для измерения плотности, электросопротивления, механических свойств и изучения структуры. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания, электросопротивление — при сравнении падения напряжения на образце и на эталоне. Механические свойства образцов изучали при испытаниях на сжатие (образцы размером $4 \times 4 \times 8$ мм), изгиб (схема трехточечная, расстояние между опорами 20 мм, образцы раз-

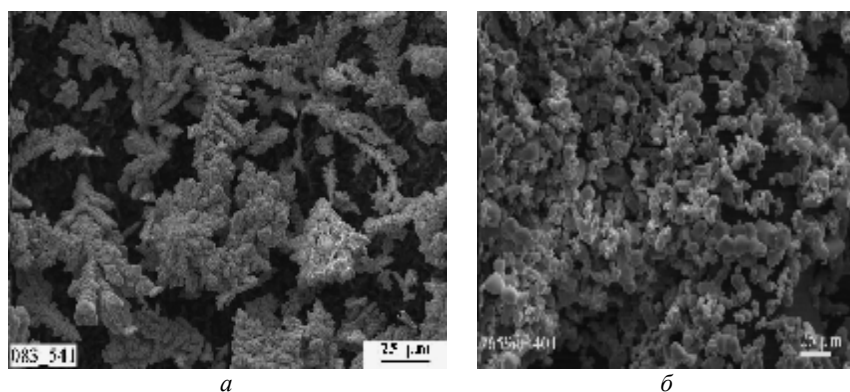


Рис. 1. Структура исходных порошков меди марки ПМС-1 (а) и хрома марки PX-1 (б).

мером 4×4×26 мм), растяжение (рабочая часть образца — 3×10 мм) и твердость по Виккерсу (при нагрузке 100 Н). По диаграмме нагружения рассчитывали пластическую деформацию до момента разрушения образца при скорости нагружения 1 мм/мин.

Указанные механические характеристики определяли на испытательных машинах Ceramtest и UTM-100, твердость по Виккерсу — на твердомере 2137 ТУ. Структуру изучали на оптическом микроскопе Neophot-2 и сканирующем электронном микроскопе Superprobe-733 (JEOL).

Результаты исследования и их обсуждение

Порошковые смеси Cu—30Cr и Cu—50Cr состоят из хрупких частиц хрома и пластичных частиц меди. При ударном прессовании такой смеси уплотнение происходит за счет деформации медных частиц, сопротивление деформации которых уменьшается с увеличением температуры. Анализ изменения плотности композиционных материалов Cu—Cr в зависимости от температуры прессования показывает, что уже при температуре уплотнения 750 °С композиты имеют практически беспористую структуру (рис. 2, а). Повышение температуры ударного спекания до 1050 °С приводит к увеличению плотности лишь на 0,5%. Различие теоретического и экспериментального значений плотности композитов Cu—30Cr и Cu—50Cr (на 0,4—0,6%) объясняется наличием небольшого количества примесей в составе композитов после вихревого размола.

Высокая плотность при низких температурах уплотнения композитов Cu—Cr обусловила интерес к уровню межчастичного взаимодействия в таком материале и к его проводимости. Результаты измерения удельного электросопротивления композитов Cu—30Cr и Cu—50Cr показали, что с ростом температуры уплотнения удельное электросопротивление проходит через максимум (рис. 2, б). Причем минимальный уровень электросопротивления исследуемых композитов наблюдается для образцов, которые уплотнились при наименьшей и наибольшей температурах. С одной стороны, если рассматривать влияние остаточной пористости на удельное электросопротивление, то с учетом практически не изменяющейся пористости композитов Cu—Cr в исследуемом диапазоне температур

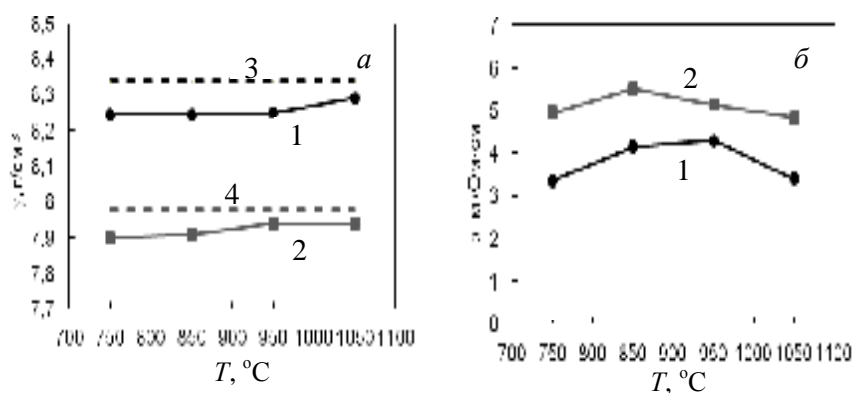


Рис. 2. Зависимости плотности (а) и удельного электросопротивления (б) от температуры ударного прессования композитов Cu—30Cr (1) и Cu—50Cr (2): 3, 4 — теоретическая плотность композитов Cu—30Cr (8,34 г/см³) и Cu—50Cr (7,98 г/см³) соответственно.

уплотнения одинаковое электросопротивление образцов может указывать на близкое качество границ и уровень межчастичного взаимодействия в них. С другой стороны, при повышении температуры спекания в порошковых материалах может происходить изменение протяженности как межфазных, так и однофазных границ (за счет укрупнения зерен в структуре) и изменение качества границ (за счет растворения примесей или их сегрегации на поверхности частиц), что влияет на удельное электросопротивление.

Таким образом, однозначно объяснить увеличение удельного электросопротивления образцов на 15% для композита Cu—50Cr и на 30% для композита Cu—30Cr, уплотненных при температурах 850 и 950 °С, пока сложно, но, возможно, это вызвано состоянием границ в материале, в том числе и наличием примесей и равномерностью распределения двух фаз между собой, то есть степенью контакта хромовых частиц между собой в медной основе композита или степенью матричности структуры.

Учитывая изменение плотности и удельного сопротивления композитов Cu—Cr при увеличении температуры уплотнения ударным спеканием, представляет интерес изучить структуру полученных материалов. Анализ структуры композита Cu—30Cr (рис. 3, *слева*) показал, что температура уплотнения данного материала слабо влияет на изменение структуры, а именно во всем интервале температур уплотнения средний размер частиц хрома соответствует размеру исходных частиц 8—12 мкм, то есть существенного укрупнения частиц тугоплавкой фазы при повышении температуры ударного спекания не происходит: в структуре встречаются как частицы малых размеров (1—2 мкм), так и крупные частицы (20 мкм); конгломераты частиц хрома наблюдаются как при наименьшей, так и при наибольшей температуре уплотнения. Подобная структура характерна также для композита Cu—50Cr (рис. 3, *справа*) с тем отличием, что размеры конгломератов частиц хрома ощутимо больше. Это обусловлено наличием в составе большей доли хрома по сравнению с предыдущим сплавом, большей степенью контакта хромовых частиц и возможностью образовывать крупные зерна за счет срастания контактирующих между собой мелких частиц.

Структуры рассматриваемых сплавов не являются дисперсными и с повышением температуры уплотнения не наблюдается существенного изменения их размерности. Вызывает интерес влияние температуры уплотнения на механические свойства композитов.

Одним из основных параметров, характеризующих композиционные материалы, является их прочность. Испытания на растяжение композитов показали, что с увеличением температуры уплотнения и содержания хрома в композите их прочность возрастает (рис. 4, *а, слева*). Максимальная прочность образцов Cu—30Cr и Cu—50Cr (420 и 480 МПа соответственно) наблюдается при наибольшей температуре уплотнения (1050 °С), тогда как в интервале температур 850—1150 °С фиксируется стабильная разница между прочностями композитов, которая составляет 60—80 МПа. Наибольшее различие в прочности образцов различных составов имеет место при наименьшей температуре спекания (750 °С), что, возможно, объясняется низкой прочностью межфазных границ (Cu—Cr), которые имеют большую протяженность в материале с объемным содер-

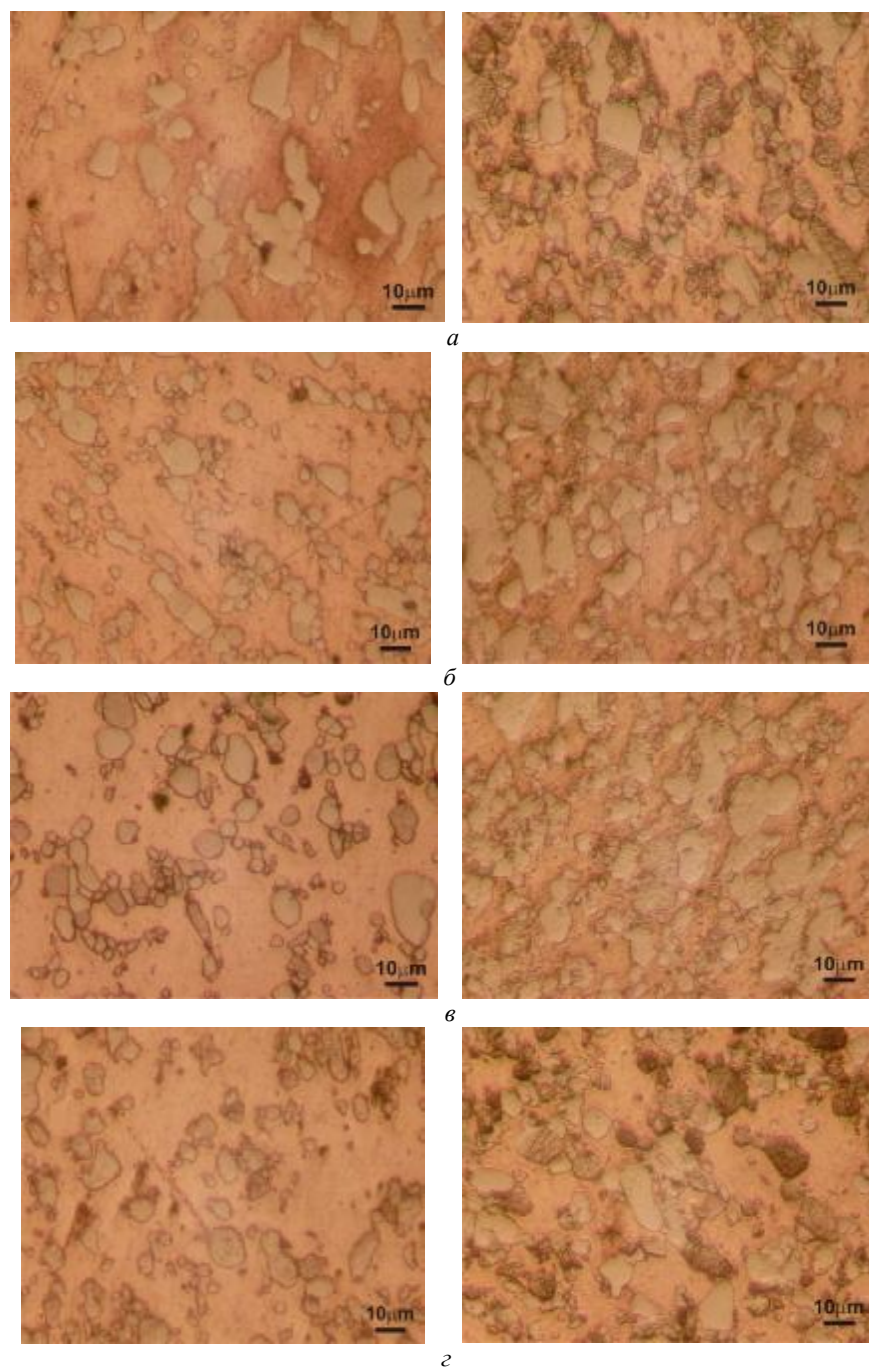


Рис. 3. Структура композитов Cu—30Cr (*слева*) и Cu—50Cr (*справа*) в зависимости от температуры ударного прессования (°C): *а* — 750; *б* — 850; *в* — 950; *г* — 1050.

жанием 50% тугоплавкой и хрупкой фаз. Образцы состава Cu—50Cr, уплотненные при 750 °C, разрушаются при растяжении без ощутимой остаточной деформации, то есть хрупко, а в областях температур уплот-

нения 850—950 °С для композита Cu—50Cr и 750—950 °С для композита Cu—30Cr предел текучести образцов практически не изменяется. И только при более высокой температуре (1050 °С) эта характеристика несколько возрастает.

Вместе с ростом прочности с повышением температуры уплотнения увеличивается пластическая деформация композитов обоих составов (рис. 4, *а, справа*). Отличительной особенностью образцов является их аналогичное поведение при растяжении, за исключением того, что образцы состава Cu—30Cr характеризуются несколько большим уровнем пластической деформации (на 1,6—1,8%) во всем диапазоне температур уплотнения. Необходимо отметить, что некоторый рост предела текучести при высоких температурах уплотнения сопровождается увеличением пластической деформации образцов. Это может быть результатом влияния состояния одно- и межфазных границ на механические свойства, поскольку при низких температурах уплотнения именно границы Cu—Cr и Cr—Cr, имеющие низкую прочность, являются, вероятно, основными дефектами структуры, инициирующими разрушение материала.

Одним из таких дефектов межфазной границы могут быть плоские двумерные поры, которые образуются преимущественно при низких температурах уплотнения даже в случае применения высокого давления. Данное предположение подтверждает эффект разного сопротивления деформации композитов Cu—Cr при растяжении и сжатии, который

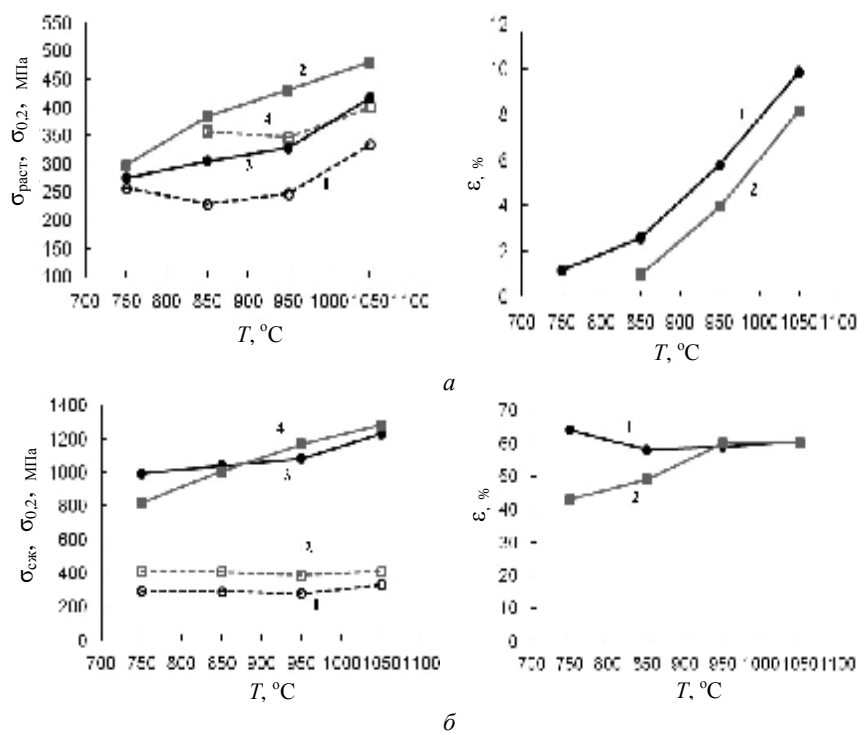


Рис. 4. Зависимости предела текучести $\sigma_{0.2}$ (1, 2), прочности σ (3, 4) (слева) и общей пластической деформации ϵ (справа) от температуры ударного спекания при растяжении (*а*) и сжатии (*б*) образцов композитов Cu—30Cr (1, 3) и Cu—50Cr (2, 4).

Т а б л и ц а 1. Предел текучести $S_{0,2}$ (МПа) композитов Cu—30Cr и Cu—50Cr в зависимости от температуры уплотнения при испытаниях на растяжение и сжатие

Температура уплотнения, °С	Cu—30Cr		Cu—50Cr	
	растяжение	сжатие	растяжение	сжатие
750	257	295	—	407
850	229	291	358	406
950	247	278	347	389
1050	334	331	400	410

известен как SD-эффект [5]. Предел текучести при сжатии не зависит от температуры уплотнения композитов и отличается от предела текучести при растяжении образцов аналогичного состава. Только по достижении температуры уплотнения 1050 °С его значения в этих процессах становятся соизмеримыми (табл. 1, рис. 4, б, *слева*).

Кривые изменения предела текучести, также как и предела прочности, в зависимости от температуры уплотнения при испытаниях на сжатие подобны таковым при испытаниях на растяжение (рис. 4, б, *слева*), за исключением образцов Cu—50Cr, для которых характерен рост пластической деформации при увеличении температуры прессования вплоть до 850 °С (рис. 4, б, *справа*). Необходимо отметить, что начиная с температуры уплотнения 950 °С пластическая деформация становится одинаковой для композитов с разным содержанием меди.

Аналогичный характер изменений механических характеристик исследуемых композитов в зависимости от температуры прессования наблюдается при испытаниях на изгиб (рис. 5). Анализ поверхности разрушения композитов Cu—30Cr и Cu—50Cr после испытаний на изгиб показал, что уплотненные при 750 °С образцы разрушаются интеркристаллитно по межфазной границе Cu—Cr (рис. 6, а, в). На изломе наблюдаются как отдельные крупные частицы хрома, так и агломераты, состоящие из мелких частиц, а также видны гребни деформированной меди и раскрывшиеся вследствие этого пустоты (поры) на границе Cu—Cr, что указывает на слабую адгезию между медью и хромом. Увеличение температуры уплотнения приводит к изменению механизма разрушения образцов: для композита Cu—50Cr, который уплотнялся при температуре 1050 °С, характерными являются транскристаллитное разрушение зерен хрома, высокая пластичность матрицы и отсутствие пор и трещин на межфазной границе Cu—Cr (рис. 6, з). Это свидетельствует о более высоком качестве межфазных границ, в отличие от образцов, уплотненных при низких температурах. Разрушение сплава Cu—30Cr, уплотненного при температуре 950 °С, проходит в основном по границе фаз, однако крупные зерна хрома разрушаются интеркристаллитно (рис. 6, в).

Таким образом, можно заключить, что разрушение исследуемых композитов, уплотненных при температурах ниже 950 °С, носит интеркристаллитный характер, тогда как при $T \geq 950$ °С доля транскристаллитного разрушения заметно растет, что объясняет изменения предела текучести с температурой.

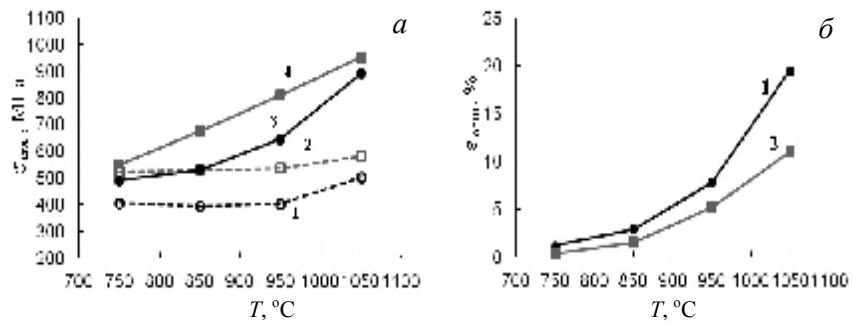


Рис. 5. Зависимости предела текучести $\sigma_{0.2}$ (1, 2) и прочности σ (3, 4) (а) и общей пластической деформации ϵ (б) при изгибе от температуры ударного спекания композитов Cu—30Cr (1, 3) и Cu—50Cr (2, 4).

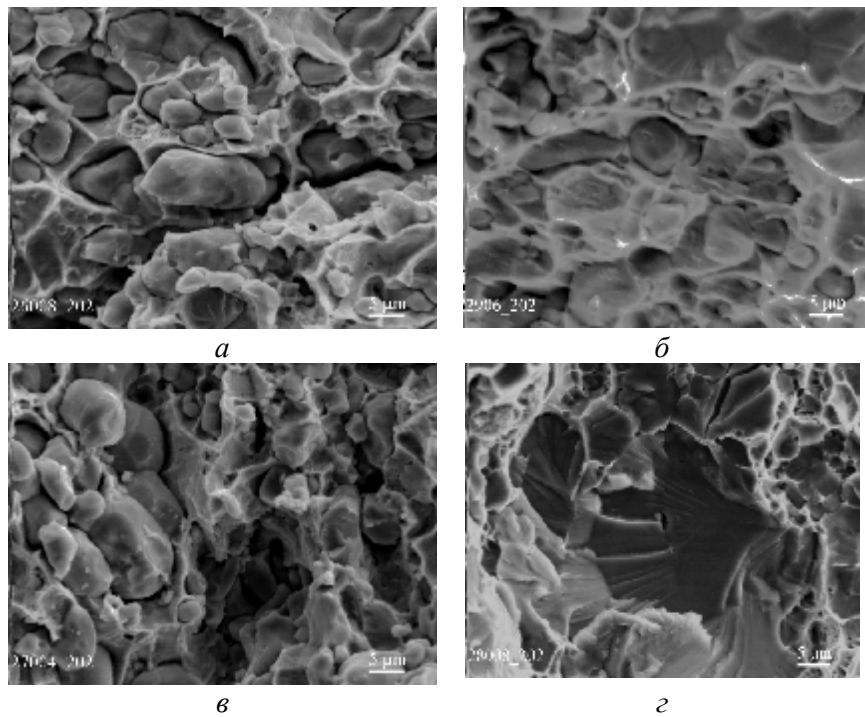


Рис. 6. Поверхность разрушения образцов сплавов Cu—30Cr (а, б) и Cu—50Cr (в, г), уплотненных при температурах 750 (а), 950 (б), 750 (в) и 1050 °C (г).

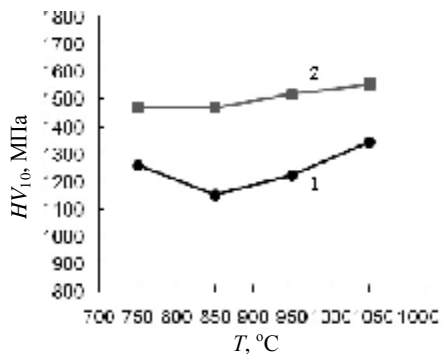


Рис. 7. Зависимость твердости по Виккерсу композитов Cu—30Cr (1) и Cu—50Cr (2) от температуры ударного спекания.

Т а б л и ц а 2. Свойства композитов Cu—30Cr и Cu—50Cr, полученных по различным технологиям

Метод изготовления композитов	Удельное электросопротивление ρ , мкОм·см	Временное сопротивление при растяжении σ_B , МПа	Твердость по Виккерсу HV_{10} , МПа	Источник
Cu—30Cr				
Вакуумная плавка	3,57	327	897	[6]
Электродуговой переплав	3,86	325–412	87НВ	[7]
Электродуговой переплав + + экструзия	6,4	603	—	[8]
Ударное спекание в вакууме	3,4	415	1345	Наши данные
Cu—50Cr				
Спекание в твердой фазе	5,88		1000	[9]
Пропитка в вакууме	5,71—6,25	290	970—1050	[8, 10]
Горячее изостатическое прессование	5,26	—	970—1130	[11]
Электродуговой переплав + + экструзия	7,8	690	—	[8]
Ударное спекание в вакууме	4,83	490	1560	Наши данные

Твердость образцов Cu—30Cr и Cu—50Cr увеличивается с 1200 до 1340 МПа и с 1470 до 1560 МПа соответственно при повышении температуры ударного спекания (рис. 7).

Результаты исследований свидетельствуют, что предложенная технология получения композитов ударным спеканием, совмещенным с твердофазным спеканием в вакууме, позволяет изготовить материалы, физико-механические характеристики которых существенно превышают уровень этих параметров, достигнутый в современном производстве (табл. 2).

Выводы

Ударное спекание композитов Cu—Cr позволяет получать образцы с низкими электропроводностью и пористостью как при высоких, так и при низких температурах уплотнения.

Механические свойства (прочность и твердость) композитов Cu—Cr после ударного спекания превосходят характеристики аналогичных по составу сплавов, получаемых промышленными методами пропитки (инфильтрации) и электродугового переплава.

1. *Белкин Г. С.* Перспективные виды электротехнического оборудования / [Г. С. Белкин, А. А. Дробышевский, В. Н. Ивакин и др.] // Электротехника. — 2006. — № 9. — С. 2—10.

2. *Лафферти Д.* Вакуумные дуги. Теория и приложения. — М. : Мир, 1988. — 428 с.
3. *Slade P. G.* The Vacuum Interrupter: Theory, Design and Applications. — CRC Press and Taylor@Francis, 2008. — 528 p.
4. *Пат. 94659 України.* Пристрій для механічного подрібнення порошкових матеріалів / [Ю. І. Найда, А. В. Рагуля, І. В. Уварова, А. Ю. Найда]. — Опубл. 25.05.2011. Бюл. № 10.
5. *Трефилов В. И.* Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов / [В. И. Трефилов, В. Ф. Моисеев, Э. П. Печковский и др.] — К. : Наук. думка, 1989. — 256 с.
6. *Коржов В. П.* Плавильная технология получения, структура и некоторые свойства сплава Cu—30% (мас.) Cr для электрических контактов в дугогасительных камерах вакуумных выключателей // Электрические контакты и электроды. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2012. — С. 14—25.
7. *Xiu S.* Microstructure and properties of CuCr contact materials with different Cr content / [S. Xiu, R. Yang, J. Xue et al.] // Trans. of Nonferrous Metals Soc. of China. — 2011. — **21**. — P. 389—393.
8. *Muller R.* Arc-melted Cu—Cr Alloys as contact materials for vacuum interrupters // Siemens Forsch.-u. Entwickl.-Ber. — Springer-Verlag, 1988. — **17**, No. 3.
9. *Frey P.* Metallurgical aspects of contact materials for vacuum switching devices / [P. Frey, N. Klink, R. Michal, K. E.Saeger] // IEEE Trans. on Plasma Sci. — 1989. — **17**, No. 5. — P. 734—740.
10. *Ding B.* Residual carbon in Cu—Cr contact materials / [B. Ding, H. Li, X. Wang and J. Wang] // IEEE Trans. Copm. Hybrids. Manufact. Tachnol. — 1991. — **14**. — P. 386—391.
11. *Zhang C.* Low electrode erosion rate of nanocrystalline CuCr—50 alloy in vacuum / C. Zhang, Z. Yang and B. Ding // Modern Phys. Lett. B. — 2006. — **20**, No. 21. — P. 1329—1334.

Вплив температури ударного пресування у вакуумі на фізико-механічні властивості композитів Cu—Cr

О. І. Толочин, А. В. Лаптев, О. В. Хоменко

Вивчено вплив температури ударного пресування у вакуумі на мікроструктуру, електроопір та механічні властивості композитів Cu—30Cr і Cu—50Cr (% мас.). Показано, що технологія ударного гарячого пресування суміші порошків хрому та міді, яка була виготовлена з використанням млина нового типу, розробленого в ІПМ НАН України, дозволила за один технологічний цикл досягнути щільності 98—99% від теоретичної, твердості 145—155 HV₁₀ за Віккерсом, механічної міцності при розриві 350—450 МПа. Ці показники перевищують рівень властивостей матеріалів аналогічного складу, котрі використовуються у промисловому виробництві вакуумних контактів.

Ключові слова: ударне пресування, композити Cu—Cr, механічні характеристики, електроопір.

Temperature effect of shock pressure in a vacuum for physical and mechanical properties of Cu—Cr composites

О. І. Tolochin, A. V. Laptev, O. V. Khomenko

The effect of temperature shock pressure in a vacuum for microstructure, electrical resistance and mechanical properties of composites Cu—30Cr Cu—50 Cr (% wt.) are studied. It is shown that the technique of hot shock pressing of copper and chromium powder mixture, obtained in new type mill (development by Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU), allowed to achieve in one process cycle density of 98—99% of theory., hardness — 145—155 HV/10 by Vickers, mechanical tensile strength 350—450 MPa. These values exceed the level of properties for analogies compositions, which is used in industrial vacuum contacts.

Keywords: shock compression, composites Cu—Cr, mechanical properties, electrical resistance.