

## Свойства ультрамелкозернистого композита Cu—64WC, полученного вакуумным горячим прессованием

А. В. Лаптев, А. И. Толочин, Л. А. Крячко, Д. Г. Вербило,  
И. Ю. Окунь

Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича  
НАН Украины, Киев

*Ультрамелкозернистая смесь порошков карбида вольфрама и меди с объемным содержанием карбида вольфрама 50% (64% (мас.)) приготовлена интенсивным размолотом в шаровом барабане с твердосплавными шарами. Горячее прессование с высоким давлением обеспечивает получение высокой плотности 92% при температуре 750 °С, в то время как жидкофазное спекание при 1150 °С в течение 20 мин приводит к плотности 88%. Высокий уровень механических свойств достигается при уплотнении горячим прессованием в области температуры 1050 °С: пределы прочности при изгибе и сжатии — 1800 ± 80 и 1970 ± 260 МПа соответственно, твердость HV10 — 3840 ± 290 МПа. При этом сохраняется ультрамелкозернистая структура (размер частиц WC — 0,3—0,5 мкм).*

**Ключевые слова:** композит, медь, карбид вольфрама, структура, свойства.

### Введение

В качестве различных электрических контактов эффективное применение находят композиционные материалы на основе серебра и меди. Широкое распространение получили медно-вольфрамовые контакты, изготовленные методами порошковой металлургии. В ряде случаев, например в масляных выключателях [1], повышенная эффективность контактов реализуется при использовании в качестве тугоплавкой фазы не вольфрама, а более твердого карбида вольфрама. В большей степени, однако, карбид вольфрама применяется для серебросодержащих контактов, и работы по улучшению качества композитов типа WC—Ag не прекращаются [2]. В то же время очевидная и увеличивающаяся дороговизна подобных контактов заставляет исследователей периодически предпринимать попытки по разработке эффективных контактов, не содержащих серебра. Поскольку электрическая проводимость меди составляет 95% от электропроводности серебра, то композиты Cu—WC могут быть использованы вместо контактов Ag—WC. Вероятно, по этой причине интерес к композиционным материалам типа медь—карбид вольфрама не ослабевает, о чем можно судить по последним публикациям в научно-технической литературе и Интернете [3—5].

Одно из направлений улучшения качества и эффективности электрических контактов — это получение в материале ультрамелкозернистой структуры. Возможно, не во всех случаях мелкая структура обеспечивает электроэрозионную стойкость при дуговом разряде, но для повышения твердости и износостойкости материала такая структура является предпочтительной. Поэтому целью данного исследования было

© А. В. Лаптев, А. И. Толочин, Л. А. Крячко, Д. Г. Вербило, И. Ю. Окунь, 2010

получение композиционного материала медь—карбид вольфрама с ультрамелкозернистой структурой и изучение его механических свойств.

### Методика эксперимента

Составы многих композиционных материалов для электрических контактов характеризуются повышенным содержанием упрочняющей тугоплавкой фазы. Серебросодержащие контакты вакуумных выключателей, которые описаны в работе [2], также имеют высокое объемное содержание карбидной фазы. Поэтому для проведения корректного сравнения механических свойств с другими композитами был выбран медный композит с объемным содержанием карбида вольфрама 50% или с массовым содержанием 64%. Для получения ультрамелкозернистой смеси исходный порошок карбида вольфрама со средним размером частиц 3—5 мкм размалывали в течение суток в шаровом барабане с твердосплавными шарами при соотношении масс шары : порошок, равном 8,6 : 1. Затем в размолотый порошок карбида вольфрама добавили необходимое количество порошка меди марки ПМС-1, просеянной через сито с ячейкой 40 мкм. Размол смеси порошков WC и Cu в среде спирта вели еще 50 ч. После размола смесь высушили и разделили на две части. Одну часть использовали сразу для горячего прессования в вакууме при температурах 750, 850, 950 и 1050 °С, а другую обработали в среде водорода в течение двух часов при температуре 400 °С с целью уменьшения содержания кислорода. Эту часть порошковой смеси также уплотняли горячим прессованием при указанных температурах. При заданной температуре прессовали от 3 до 5 образцов. Для сравнения плотности образцов проводили спекание сырых брикетов при тех же температурах и дополнительно при температуре 1150 °С с целью изучения процесса спекания в жидкой фазе. Перед спеканием и горячим прессованием порошковую смесь прессовали при комнатной температуре и давлении 100 МПа. При этом плотность сырых заготовок была на уровне 49—52%. Изотермическая выдержка при спекании и перед горячим прессованием составляла 20 мин. Спрессованные при разных температурах заготовки в форме диска (Ø 26 мм, высота 10 мм) разрезали на прямоугольные штабики для проведения испытаний на изгиб и сжатие. Количество испытываемых образцов, полученных прессованием при одной температуре, колебалось от 6 до 10 шт. Перед испытаниями штабиков определяли их плотность и измеряли удельное электро-сопротивление. После испытания на изгиб на половинках разрушенных образцов измеряли твердость по Виккерсу при нагрузке 100 Н. На этих половинках проводили металлографический и фрактографический анализы, для чего использовали электронный микроскоп Superprob-733 фирмы “Jeol”.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

При нагреве порошковых заготовок в вакууме во многих случаях происходит дегазация и заметное уменьшение массы образцов. Дегазация — это следствие удаления не только газов, адсорбированных на поверхности частиц, но и газообразных продуктов восстановительных реакций (CO, CO<sub>2</sub>), поэтому важно контролировать при нагреве заготовок величину потери их массы. Зависимость количества потерянной массы

образцов от температуры нагрева и от вида предварительной обработки порошковой смеси показана на рис. 1, а. Как видно на рис. 1, а, с повышением температуры нагрева порошковых заготовок увеличивается степень удаления газов и, следовательно, количество потерянной массы. При этом на образцах из порошковой смеси, обработанной в водороде, степень дегазации меньше. Максимальная потеря массы, равная 2 и 3,3%, наблюдается для смесей, соответственно обработанной в водороде и хранящейся на воздухе. Из этого следует, что нагрев порошковых заготовок в вакууме обеспечивает эффективную их дегазацию и позволяет в некоторых случаях исключить водородную обработку смеси.

Дегазация порошковых заготовок может влиять на процесс усадки и в одних случаях она способна активировать усадку, а в других — препятствовать ей. Объемная усадка исследуемого композита Cu—64% (мас.) WC интенсивно увеличивается при повышении температуры нагрева заготовок (рис. 1, б). Следует отметить, что значительная объемная усадка происходит уже при температурах 950—1050 °С, то есть при твердофазном спекании. Однако как при твердо-, так и при жидкофазном спекании не достигается беспористое состояние образцов. При этом усадка образцов из смеси, обработанной в водороде, несколько меньше усадки образцов из смеси, хранящейся на воздухе (рис. 1, б). Это объясняется, по-видимому, тем, что хранящаяся на воздухе порошковая смесь имеет повышенный уровень дегазации (более высокая потеря массы) и, следовательно, повышенную степень усадки. Степень уплотнения данной порошковой смеси существенно увеличивается в случае применения метода горячего прессования с высоким уровнем давления (1200 МПа). В частности, горячее прессование композита при температуре 750 °С обеспечивает относительную плотность на уровне 90%, а при 1050 °С практически полностью исключает пористость. Спекание при этой температуре дает относительную плотность ≈68%, а жидкофазное спекание при непродолжительной выдержке оставляет пористость порядка 12% (рис. 2).

Следующим важным аспектом данного исследования является оценка качества границ между частицами при спекании, а тем более при кратковременном горячем прессовании, да еще при пониженных температурах. Предварительная оценка качества границ проводится во

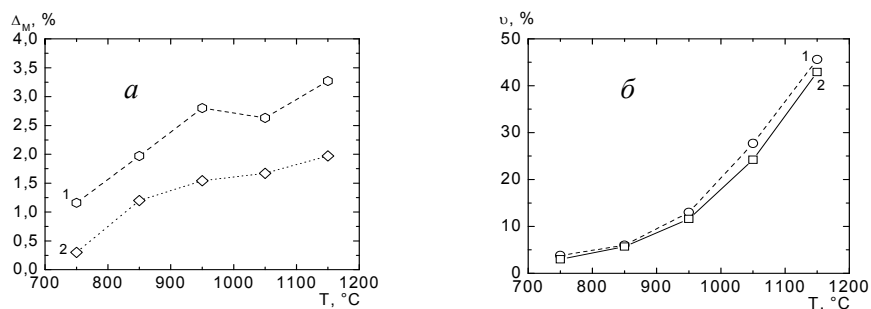


Рис. 1. Потеря массы порошковых заготовок Cu—64% (мас.) WC при нагреве в вакууме перед горячим прессованием (а) и их объемная усадка в зависимости от температуры спекания в вакууме в течение 20 мин (б): 1 — хранение порошковой смеси на воздухе; 2 — обработка смеси в водороде.

многих случаях по величине удельного электросопротивления образцов. Представленные на рис. 3 результаты измерения удельного электросопротивления показали, что с повышением температуры горячего прессования электросопротивление образцов существенно снижается (практически в два раза) — от 17 до 9 мкОм·см. При этом пористость образцов уменьшается от 8% до 0 (см. рис. 2). Удельное электросопротивление образцов, спеченных в жидкой фазе, находится на уровне 12 мкОм·см при пористости 12%. Такой уровень электросопротивления имели образцы, спрессованные при температуре около 900 °С (рис. 3), но у них плотность при этом была бы около 5% (рис. 2). Из этого следует, что наличие высокой плотности у образцов при горячем прессовании не является достаточным условием для высокого уровня электросопротивления или для высокого качества границ. Для композита Cu—64% (мас.) WC большее значение для обеспечения межчастичного взаимодействия имеет температура уплотнения, а не плотность. Необходимо также отметить, что значение удельного электросопротивления на практически беспористых образцах является достаточно высоким (рис. 3). Для двухфазных материалов с равным объемным содержанием фаз электропроводность можно легко рассчитать по формуле  $\lambda_{WC-Cu} = \sqrt{\lambda_{Cu} \cdot \lambda_{WC}}$  [6]. При подстановке известных значений электропроводности меди и карбида вольфрама в приведенную формулу получаем значение  $17,65 \cdot 10^6$  см/м, что соответствует удельному электросопротивлению 5,7 мкОм·см. В данном исследовании удельное электросопротивление плотных образцов композита равно 9 мкОм·см, что больше расчетного на 60%. Причина существенного повышения электросопротивления пока не изучена, но, возможно, она связана, по крайней мере, с двумя факторами. Во-первых, в результате интенсивного смешивания и размола порошков твердосплавными шарами в смесь попала небольшая часть кобальта (0,2—0,3% от массы меди), которая

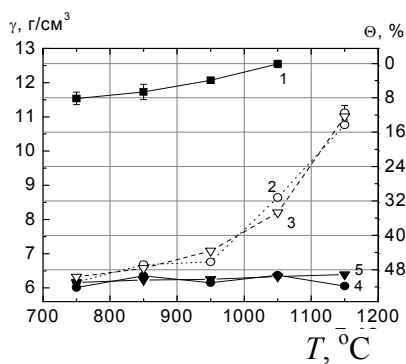


Рис. 2. Плотность образцов композита Cu—64% (мас.) WC, полученных спеканием и горячим прессованием в вакууме: 1 — горячее прессование; 2, 3 — спекание смеси, хранящейся на воздухе и обработанной в водороде; 4, 5 — плотность сырых брикетов из смеси, хранящейся на воздухе и обработанной в водороде.

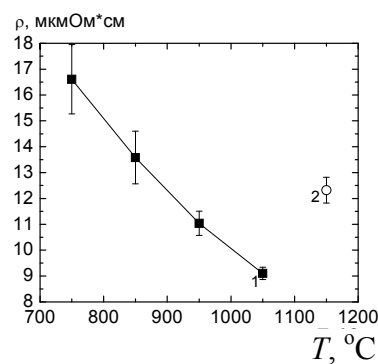


Рис. 3. Удельное электросопротивление образцов композита Cu—64% (мас.) WC в зависимости от температуры уплотнения: 1 — горячее прессование; 2 — спекание.

после растворения в меди увеличила ее сопротивление. Во-вторых, из-за наличия в образцах ультрамелкозернистой структуры (рис. 4) размер или толщина медных прослоек между частицами карбида вольфрама составляет 100—300 нм, что также может быть причиной высокого удельного электросопротивления, как отмечено, например, в работе [7]. Повышенное удельное электросопротивление часто наблюдается у ультрамелкозернистых материалов. Например, у твердых сплавов WC—Co с ультрамелкозернистой структурой удельное электросопротивление выше сопротивления обычных твердых сплавов на 30—60% [8].

Значительное падение электросопротивления образцов с увеличением температуры их прессования объясняется как уменьшением пористости, так и улучшением степени взаимодействия между одно- и разноименными фазами в композите Cu—WC. Эти два фактора, несомненно, влияют и на механические свойства образцов. Поэтому вполне закономерными являются зависимости прочности при изгибе и сжатии образцов от температуры их уплотнения, показывающие резкое повышение прочности с увеличением температуры горячего прессования (рис. 5, *a, б*). Наиболее интенсивный рост прочности наблюдается при температурах выше 850 °С. Максимальная прочность при изгибе и сжатии достигается в случае уплотнения при температуре 1050 °С и равна соответственно ~1800 и 1980 МПа (доверительный интервал соответствует стандартному отклонению). Это достаточно высокая прочность для композита с 50% (об.) меди, прочность которой на разрыв находится на уровне около 300 МПа [9].

Полученную высокую прочность композита можно объяснить, очевидно, наличием в образцах ультрамелкозернистой структуры (рис. 4, *a*), точнее повышенной прочностью тонких прослоек меди в данном композите, а также некоторым упрочнением меди кобальтом, хотя степень упрочнения меди вряд ли может составлять сотни процентов.

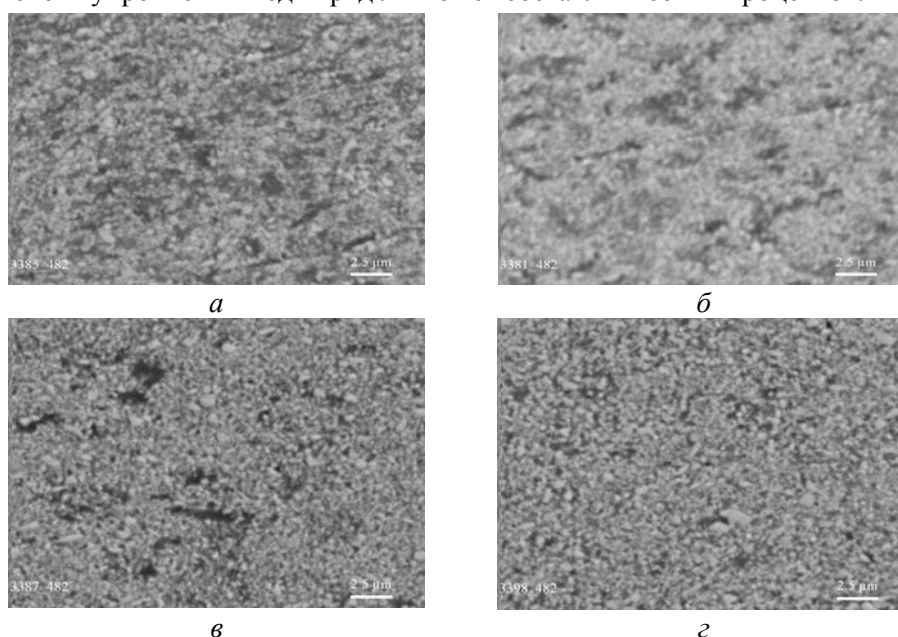


Рис. 4. Микроструктура композита Cu—64% (мас.) WC, полученного горячим прессованием при температурах 750 (*a*), 950 (*б*), 1050 (*в*) и спеканием при 1150 °С (*г*).

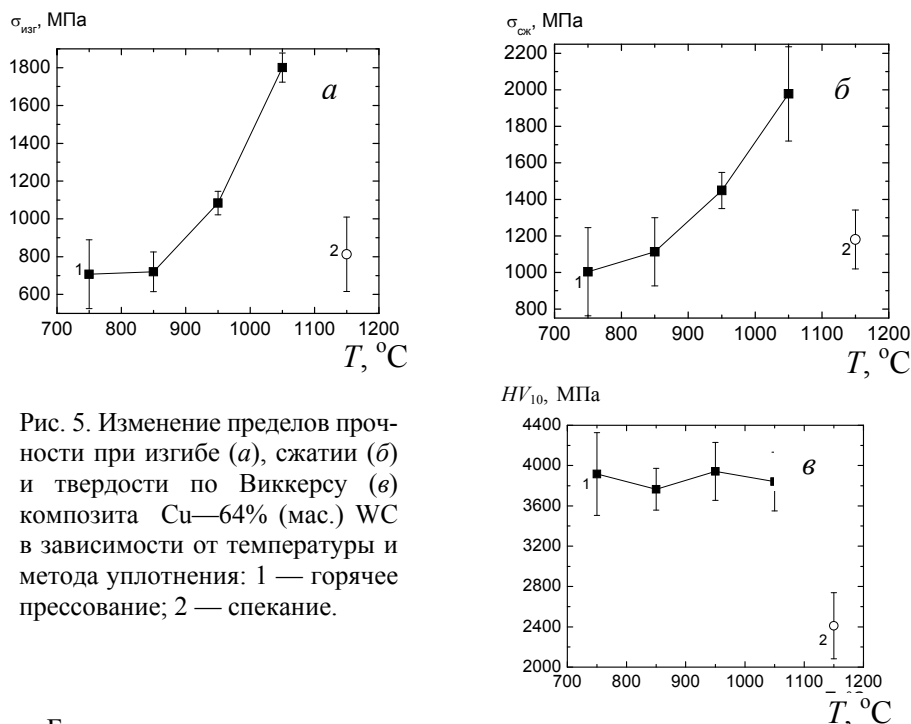


Рис. 5. Изменение пределов прочности при изгибе (а), сжатии (б) и твердости по Виккерсу (в) композита Cu—64% (мас.) WC в зависимости от температуры и метода уплотнения: 1 — горячее прессование; 2 — спекание.

Более мелкозернистая структура в материалах однозначно приводит к более высокой твердости. Поэтому на исследуемом композите наблюдается также высокий уровень твердости (рис. 5, в) — в среднем 3900 МПа. В отличие от приведенной прочности, твердость образцов, полученных при разных температурах, практически не меняется. Это может быть обусловлено тем, что, с одной стороны, структура образцов с увеличением температуры уплотнения практически не меняется и остается ультрамелкозернистой, а с другой — твердость может проявлять меньшую “чувствительность” к качеству границ между частицами и к пористости, чем, например, прочность при изгибе. Однако данное объяснение нуждается в уточнении, поскольку на образцах, спеченных в жидкой фазе и имеющих повышенную пористость, обнаруживается значительное снижение твердости — 2410 МПа (рис. 5, в).

Существенное влияние на качество композита с большим объемным содержанием твердых недеформированных частиц имеет такая характеристика, как степень пластической деформации, которая легко фиксируется при испытании образцов на сжатие. Проведенные испытания различных образцов показали, что большая пластическая деформация, то есть в пределах 10—15%, наблюдается только на образцах, спрессованных при температуре 1050 °C. На образцах, полученных при меньшей на 100 °C температуре, пластическая деформация составляет всего 0,5%. Образцы, спеченные при 1150 °C, имеют пластичность в области 1%. Следовательно, по результатам оценки пластичности композита Cu—64% (мас.) WC при сжатии можно утверждать, что наиболее качественные образцы получают только при температуре прессования 1050 °C, при которой, очевидно, обеспечивается не только высокая плотность, но и высокое качество межфазных границ WC—Cu.

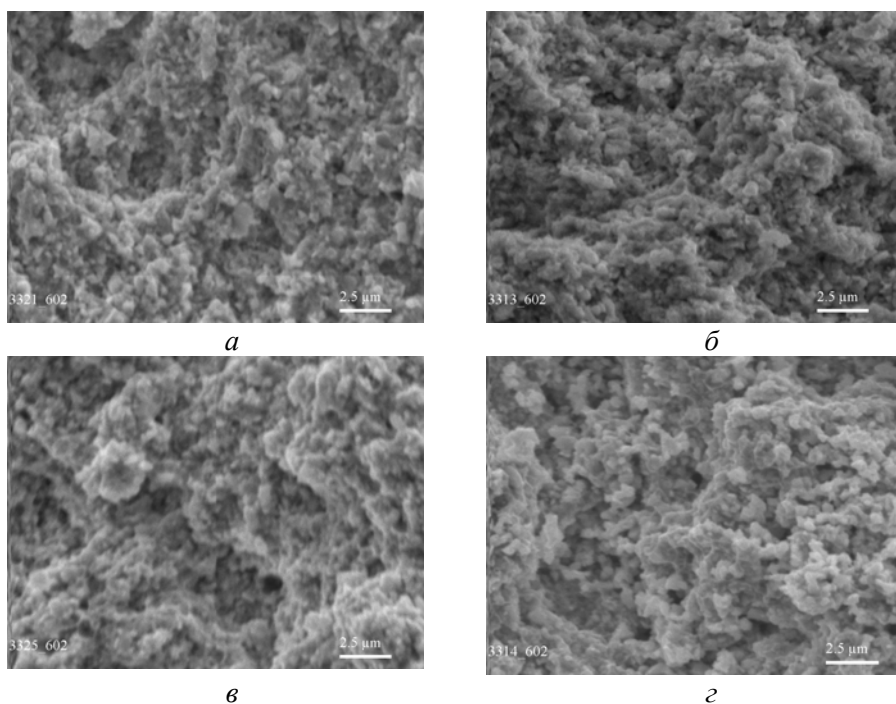


Рис. 6. Поверхность разрушения композита Cu—64% (мас.) WC, полученного горячим прессованием при температурах 750 (а), 950 (б), 1050 (в) и спеканием при 1150 °С (г).

При наличии прочных межфазных границ в материале разрушение должно проходить по связующей, то есть медной фазе. Поэтому поверхности разрушения образцов, спрессованных при низкой и высокой температурах, должны отличаться. Действительно, они различны, хотя из-за ограниченных возможностей микроскопа и получения не совсем четких снимков при большом увеличении трудно определить элементы структуры, по которым идет разрушение (рис. 6). Однозначно можно утверждать только то, что структура материала на поверхности разрушения ультрамелкозернистая, так как размеры многих отдельных частиц составляют 0,3—0,5 мкм.

### Выводы

Проведены исследования по уплотнению интенсивно размолотой смеси порошков Cu—64% (мас.) WC методом горячего прессования в вакууме.

Кратковременное горячее прессование медной порошковой смеси Cu—WC с объемным содержанием твердых частиц 50% позволяет получить высокоплотные образцы (пористость 8%) при температуре 750 °С. Жидкофазное спекание при температуре 1150 °С в течение 20 мин приводит к уменьшению пористости до 12%.

Низкотемпературное уплотнение композита до высокой плотности не обеспечивает качественного взаимодействия между частицами, о чем можно судить по высокому удельному электросопротивлению образцов. Более качественные границы между частицами, то есть самое низкое удельное электросопротивление, удастся получить в твердой фазе при температурах, близких к температуре плавления меди.

Высокотемпературное твердофазное уплотнение смеси Cu—50% (об.) WC не приводит к заметному укрупнению структуры композита (размер частиц карбида вольфрама — 0,3—0,5 мкм) и обеспечивает высокие прочность и твердость материала — предел прочности при изгибе —  $1800 \pm 80$  МПа, предел прочности при сжатии —  $1970 \pm 260$  МПа, твердость —  $3840 \pm 290$  МПа.

Плотные образцы медного композита, полученного горячим прессованием в твердой фазе, характеризуются пониженной в ~1,5 раза электропроводностью по сравнению с расчетной теоретической проводимостью, что объясняется, вероятно, наличием в образцах ультрамелкозернистой структуры, а точнее сохранением весьма тонких прослоек меди в композите.

1. Францевич И. Н. *Металлокерамические материалы в электротехнике // Современные проблемы порошковой металлургии / Под ред. акад. И. М. Федорченко. — К.: Наук. думка, 1970. — С. 190—205.*
2. Grill R., Klausler P., Mueller F. E.-H. et al. WC/Ag contact materials with improved homogeneity // Proc. 16 Internat. Plansee Seminar. Reutte, 2005. — P. 200—211.
3. Temborius S., Lindmayer M., Gentsch D. Comparison of the properties of WCAg and WCCu as contact materials for vacuum contactors // XXth Internat. Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. EIT - Ecole d'Ingénieurs de Tours, TOURS, FRANCE — June 30 — July 5, 2002.
4. Deshpande P. K. Wear resistance and electrical property of infrared processed cooper // Tungsten Carbide Composites: Thesis PhD, University of Cincinnati, 2006.
5. Ardestani M., Arabi H., Razavizadeh H. et al. Synthesis of WC—20% (wt.) Cu composite powders using co-precipitation and carburization process // Materials Science. Poland. — 2009. — 27, No. 3.
6. Скороход В. В. Теория физических свойств пористых и композиционных материалов // Порошковая металлургия. — 1995. — № 1/2. — С. 53—71.
7. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. — Екатеринбург: УрО РАН, 1998. — 199 с.
8. Толочин А. И., Лаптев А. В., Головова М. Е., Ковальченко М. С. Ультрамелкозернистый твердый сплав ВК40. I. Структура и свойства сплава // Порошковая металлургия. — 2008. — № 3/4. — С. 27—36.
9. Физико-химические свойства элементов: (Справ.) / Под ред. Г. В. Самсонова. — К.: Наук. думка, 1965. — 808 с.

**Властивості ультрадрібнозернистого композита Cu—64WC, отриманого вакуумним гарячим пресуванням**

А. В. Лаптев, О. І. Толочин, Л. О. Крячко, Д. Г. Вербило, І. Ю. Окунь

Ультрадрібнозерниста суміш порошків карбиду вольфраму і міді з об'ємним вмістом карбиду вольфраму 50% (64% (мас.)) виготовлена інтенсивним помелом в кульовому барабані з твердосплавними кулями. Гаряче пресування з високим тиском забезпечує отримання високої густини 92% при температурі 750 °С, тоді як рідкофазне спікання при 1150 °С протягом 20 хв приводить до густини 88%. Високий рівень механічних властивостей досягається при ущільненні гарячим пресуванням в області температури 1050 °С: границі міцності при вигині та стисненні —  $1800 \pm 80$  і  $1970 \pm 260$  МПа відповідно, твердість HV10 —  $3840 \pm 290$  МПа. При цьому зберігається ультрадрібнозерниста структура (розмір частинок WC — 0,3—0,5 мкм).



**Ключові слова:** композит, мідь, карбід вольфраму, структура, властивості.

**Properties of ultrafine Cu—64WC composite obtaining by vacuum hot pressing**

A. V. Laptev, O. I. Tolochyn, L. A. Krjachko, D. G. Verbylo, I. Yu. Okun

*Ultrafine mixture of tungsten carbide and copper powders with volume fraction of tungsten carbide 50% (64% (wt.)) was prepared by the intensive grinding in a ball drum with hard-alloy balls. After grinding one part of mixture was kept on air, and second processed hydrogen at 400 °C during 2 hours. The densification in a vacuum to one and to other part of mixture at different temperatures and at the use of two methods — ordinary sintering and hot-pressed under pressure 1000–1200 MPa was investigated. It is find out that heating of raw preforms from ultrafine mixture in a vacuum allows to get high-quality specimens even from more oxidized mixture and level the role of mixture hydrogen rough-down, decreasing the initial oxygen content. The hot pressing with the high level of pressure provides the obtaining of high-density, 92%, at the temperature of 750 °C, while the liquid sintering at 1150 °C during 20 min results in the relative density 88%. However, high-dense specimens obtaining at a low temperature possess lowered conductivity and mechanical properties, presumably, from low quality of boundaries. The high level of mechanical properties is achieved at the hot pressing densification in area of temperature of 1050 °C. At the indicated densification temperature this composite has a ultrafine structure (size of WC particles 0,3–0,5 μk) and followings mechanical properties: transverse rupture strength — 1800 ± 80 MPa, compression strength — 1970 ± 260 MPa, HV10 hardness — 3840 ± 290 MPa.*

**Keyword:** composite, copper, tungsten carbide, structure, properties.