

В. А. Довыденков, М. В. Ярмольк,
А. Р. Бувев, А. В. Леухин, А. Р. Сазонов

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ТЕРМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВОЙ СТРУКТУРОЙ

Аннотация. Исследовались материалы, полученные из композиций Cu–CuO–Al–C с применением реакционного размолла и последующего отжига. Показано, что за счет твердофазных взаимодействий, инициированных деформацией при реакционном размолле и термически активируемых при отжиге, возможно получение материалов с размерами зерен матричного металла 150–300 нм с расположенными по границам включениями фазы γ -Al₂O₃ размерами 30–60 нм. Такая структура является термически устойчивой и не склонна к рекристаллизации до температуры 860 °С.

Ключевые слова: реакционный, размол, отжиг, твердофазные взаимодействия, рекристаллизация, нанокристаллит.

Abstract. Materials obtained from Cu–CuO–Al–C compositions using reaction milling and subsequent annealing were studied. It was demonstrated that owing to solid phase interactions initiated by strain under reaction milling and thermally activated under annealing, the materials with matrix metal grain size of 150–300 nm with located at the boundaries γ -Al₂O₃ phase inclusions of 30–60 nm can be obtained. Such a structure is thermally stable and it is not subject to re-crystallization under the temperature of up to 860 °C.

Keywords: reaction, milling, annealing, solid phase interactions, re-crystallization, nanocrystallite.

Согласно общепринятой модели объемного нанокристаллического материала [1, 2] повышенные свойства таких материалов обусловлены двумя факторами. Во-первых, нанокристаллиты имеют практически бездефектную структуру, что связано с термодинамическими условиями существования дефектов в твердом теле. Во-вторых, значительная доля объема нанокристаллического материала занята границами (иногда более 50 %), в которых структура не обладает дальним порядком и близка к аморфной. И действительно, при комнатной температуре материал, имеющий нанокристаллическую структуру, обладает прочностью, в несколько раз превосходящей прочность материала с обычной структурой [1–3].

Вместе с тем набор технологий, позволяющих получать макроскопические образцы из металлов с нанокристаллической структурой, пока еще ограничен. К таковым относятся технологии, основанные на интенсивной пластической деформации (равноканальное угловое прессование, кручение под давлением), импульсные низкотемпературные процессы компактирования металлических нанопорошков, кристаллизации аморфных сплавов, метод Глейтера, механохимический синтез [1, 2]. На современном уровне развития указанные методы позволяют (в лучшем случае) получать образцы для исследований и опытных работ, поскольку не создано еще высокопроизводительных технологий, основанных на этих методах. В связи с этим поиск новых технологических вариантов, обеспечивающих приемлемую производительность, представляет актуальную задачу.

Кроме того, структура таких материалов является термодинамически неравновесной, поэтому при нагреве она неустойчива и склонна к рекристаллизации и фактическому превращению в структуру обычных материалов. Из сказанного выше вытекает, что одной из главных задач, которая должна решаться при создании температурно стабильных нанокристаллических материалов, является закрепление границ между нанокристаллитами. Одним из методов решения этой задачи является создание на границах нанокристаллитов высокодисперсных фаз, которые препятствуют термически активируемому движению этих границ. Показано, как можно решить эту задачу на примере меди, применяя реакционный размол, дополнительный термический синтез нанодисперсного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ процесса твердофазных реакций кислорода.

Перспективны гибридные технологии, основанные на применении реакционного размол (механохимического синтеза) в сочетании с последующей низкотемпературной обработкой продуктов размол. Известно [3], что при реакционном размоле смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe--Ni--(Ti, Zr)}$ происходит частичное деформационное растворение оксида железа с образованием пересыщенных твердых растворов кислорода в металлической фазе и его миграция к элементам с большим сродством к кислороду с образованием дисперсных упрочняющих оксидов. Такая же схема применяется для систем $\text{CuO--Cu--(Al, Cr, Ti, Zr)--C}$ [4]. Вместе с тем наш многолетний опыт [5, 6] показал, что непосредственно в размольном агрегате при разумном времени обработки реакции в твердой фазе не проходят до конца. В результате после компактирования образуются промежуточные неустойчивые структуры, в которых присутствуют оксиды матричного металла, растворенные в матрице активные к кислороду металлы, оксиды матричного металла, покрытые оксидами типа Al_2O_3 . Все это приводит к тому, что набор физико-механических свойств полученных материалов неоптимален, особенно если от материалов требуется жаропрочность. В настоящей работе исследовалась возможность дополнительного синтеза нанодисперсных фаз с одновременной «очисткой» матрицы от растворенных элементов за счет использования низкотемпературного внутреннего твердофазного окисления-восстановления. При этом источником внутреннего кислорода являются оксиды матричного металла, а их восстановителем является высокодисперсный углерод. Исследования проводились на примере материалов на основе железа и меди как наиболее распространенных в технике, а также потому, что эти элементы существенно по-разному ведут себя по отношению к углероду. На рис. 1 приведена твердость и электропроводимость дисперсно-упрочненной меди, полученной из исходных составов согласно табл. 1.

Реакционный размол осуществлялся в высокоэнергетическом атриторе с удельной энергией 2,5 квч на 1 кг композиции. Гранулы, полученные в результате реакционного размол состава № 1, подвергались отжигу. После отжига гранулы в холодном состоянии прессовались в брикеты, брикеты нагревались в нейтральной среде и подвергались горячей экструзии в прутки диаметром 22 мм при степени обжатия (отношение площадей брикета и прутка) равной 10.

Гранулы, полученные в результате реакционного размол состава № 2, отжигу не подвергались и перерабатывались в прутки аналогично гранулам состава № 1.

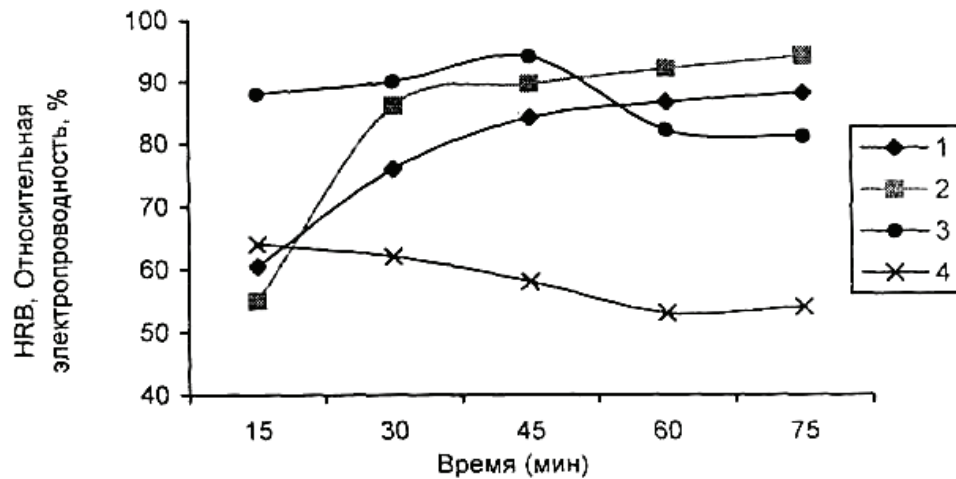


Рис. 1 Твердость и электропроводность образцов при различном времени реакционного размола: 1–2 – твердость; 3–4 – электропроводность; 1–3 – состав № 1; 2–4 – состав № 2

Таблица 1

Исходный состав композиций на основе меди

Компоненты	Содержание компонентов (% масс)	
	Состав № 1	Состав № 2
1. Графит	0,25	0,25
2. Порошок алюминия	0,5	0,5
3. Порошок оксида (II) меди	согласно [4]	–
4. Порошок меди ПМС-1	остальное	остальное
Итого	100	100

В табл. 2 приведены данные по изменению химического состава композиции № 1, прошедшей реакционный размол в течение 60 мин в зависимости от времени отжига.

Таблица 2

Изменение массы, потеря массы при отжиге в водороде и содержание углерода в грануляте состава № 1 после различного времени отжига

Характеристики гранул после отжига	Время изотермической выдержки, ч				
	1	2	3	4	5
1. Изменение массы по отношению к исходной $\frac{\Delta m}{m} \cdot 100$	0,12	0,28	0,36	0,44	0,44
2. Потеря массы при отжиге в водороде	0,45	0,34	0,13	0,05	0,05
3. Содержание углерода, % масс	0,17	0,14	0,10	0,08	0,08

Из приведенных на рис. 1 и в табл. 2 данных следует, что отжиг композиций после реакционного размола существенно влияет на свойства, особенно на электропроводность, которая очень чувствительна к чистоте матричного металла. При отжиге происходит окончательное окисление алюминия и

одновременное восстановление оксида меди высокодисперсным углеродом. Структура материала, подвергнутого отжигу, представляет собой медную матрицу с размером зерен 150...300 нм с расположенными по границам включениями γ - Al_2O_3 размерами 30...60 нм (рис. 2).



Рис. 2 Типичная структура материала на основе меди ($\times 100000$)

В табл. 3 приведены свойства одного из материалов в сравнении с хром-циркониевой бронзой Бр.ХЦр.

Таблица 3

Основные физико-механические свойства материала, получаемого с применением реакционного размола и углеродного восстановления Cu-CuO-Al-C

Характеристики материалов при 20 °С	Разработанный (патент РФ № 2195394)	Бр.ХЦр
1. Основа материала	Cu	Cu
2. Упрочняющая фаза	Al_2O_3 , C	Cr, Zr
3. Плотность, кг/м ³	8550	8900
4. Твердость, HRB, не менее	74	82
5. Относительная электропроводность, % IACS	84	74
6. Предел прочности при растяжении, МПа	500	490
7. Относительное удлинение, %	15	15
8. Температура рекристаллизации, °С	860	500

Созданные на основе изложенных выше технологических принципов материалы уже находят промышленное применение, в том числе и за рубежом. Основным преимуществом указанных материалов является их высокая жаропрочность. Это материалы для токосъемных элементов высокоскоростных электропоездов, разрывные электроконтакты, электроды для сварочного инструмента, износостойкие детали погружных насосов, детали демпфирующих устройств, детали клапанного узла автомобилей. Обзоры некоторых областей применения материалов приведены в работах [5, 7–9].

В городе Йошкар-Оле на ООО «Завод «Купол» создано опытное производство объемных нанокристаллических материалов (рис. 3). Опыт, полученный при эксплуатации этого производства, позволяет ставить задачи создания промышленных комплексов оборудования и крупномасштабного производства изделий из указанных материалов.

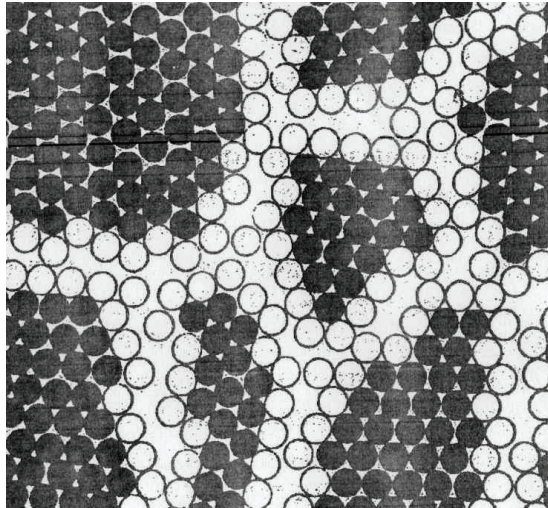


Рис. 3 Двумерная модель нанокристаллического материала

Список литературы

1. **Суздалев, И. П.** Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздалев. – М. : КомКнига, 2006. – 592 с.
2. **Андреевский, Р. А.** Наноструктурные материалы : учебное пособие для студентов высш. учеб. заведений / Р. А. Андреевский, А. В. Рагуля. – М. : Изд. центр «Академия», 2005. – 192 с.
3. **Козлов, К. А.** Деформационно-индуцированные структурно-фазовые переходы в системах «оксид железа – металл/сплав» при измельчении в шаровой мельнице / К. А. Козлов, А. В. Литвинов, В. А. Шабашов [и др.] // Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов «ДСМСМС-208» : материалы XI Международной конференции (Екатеринбург, 10–14 апреля 2008 г.). – Екатеринбург, 2008. – С. 165–166.
4. Патент РФ 2195394. Дисперсно-упрочненный композиционный материал для электродов контактной сварки / Шалунов Е. П., Матросов А. Л., Довыденков В. А., Симонов В. С., Липатов Я. М. Заявл. 2.02.2001 ; Оpubл. 27.12.2002. – С. 8.
5. **Довыденков, В. А.** Получение композитов на основе меди механическим легированием. Опыт реальной технологии / В. А. Довыденков, В. С. Симонов // Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике. – Киев, 2003. – С. 101–102.
6. **Dovydenkov, V. A.** Granule formation kinetics in the process of mechanical alloying and their influence upon the properties of materials Cu-Al-O-C and Cu-Ti-C-O / V. A. Dovydenkov, V. S. Simonov, E. P. Shalunov, M. V. Yarmolyk // Proc. of the PM. 2004. World congress. – Vienna. – 2004. – V. 1. – P. 177–180.
7. **Довыденков, В. А.** Порошковая металлургия как метод изучения объемных нанокристаллических материалов / В. А. Довыденков // Новые материалы и изделия из металлических порошков. Технология. Производство. Применение (ТПП-ПМ 2008) : материалы докладов научно-практ. семинара (Йошкар-Ола, 17–19 июня 2008 г.). – Йошкар-Ола, 2008. – С. 22–28.

8. **Шалунов, Е. П.** Наноконпозиционные материалы ДИСКОМ® для электрических контактов сильноточной аппаратуры / Е. П. Шалунов, И. С. Гершман, А. Л. Матросов [и др.] // Новые материалы и изделия из металлических порошков. Технология. Производство. Применение (ТПП-ПМ 2008) : материалы докладов научно-практического семинара (Йошкар-Ола, 17–19 июня 2008 г.). – Йошкар-Ола, 2008. – С. 29–32.
9. **Шалунов, Е. П.** Высокорекурсивные электроды контактной сварки из медных композиционных материалов с нанодисперсными упрочняющими фазами / Е. П. Шалунов, В. А. Довыденков // Электрические контакты и электроды : труды Института проблем материаловедения НАН Украины. – Киев, 2004. – С. 190–201.

Довыденков Владислав Андреевич

кандидат технических наук, Президент
ЗАО «Завод металлокерамических
материалов «Метма» (респ. Марий Эл,
г. Йошкар-Ола)

Dovydenkov Vladislav Andreevich

Candidate of engineering sciences,
president of joint-stock company
«Cermet materials factory «Metma»
(Mari El rep., Yoshkar Ola)

E-mail: metma@yoshkar-ola.ru

Ярмолык Милана Владимировна

инженер-технолог,
ЗАО «Завод металлокерамических
материалов «Метма» (респ. Марий Эл,
г. Йошкар-Ола)

Yarmolyk Milana Vladimirovna

Mechanical engineer, joint-stock company
«Cermet materials factory «Metma»
(Mari El rep., Yoshkar Ola)

E-mail: metma@yoshkar-ola.ru.

Бувей Андрей Романович

доктор технических наук, профессор,
декан физико-математического
факультета, Марийский государственный
университет (респ. Марий Эл,
г. Йошкар-Ола)

Buyev Andrey Romanovich

Doctor of engineering sciences, professor,
dean of physico-mathematical department,
Mari State University
(Mari El rep., Yoshkar Ola)

Леухин Александр Викторович

кандидат физико-математических наук,
заведующий кафедрой общей физики,
Марийский государственный
университет (респ. Марий Эл,
г. Йошкар-Ола)

Leukhin Aleksandr Viktorovich

Candidate of physico-mathematical
sciences, head of sub-department of general
physics, Mari State University
(Mari El rep., Yoshkar Ola)

E-mail: Ulenspigel@mail.ru.

Сазонов Андрей Рудольфович

ведущий специалист, кафедра
общей физики, Марийский
государственный университет
(респ. Марий Эл, г. Йошкар-Ола)

Sazonov Andrey Rudolfovich

Senior staff, sub-department of physics,
Mari State University
(Mari El rep., Yoshkar Ola)

e-mail: Ulenspigel@mail.ru.

УДК 538.911

Довыденков, В. А.

Нанокристаллические материалы с термически устойчивой структурой / В. А. Довыденков, М. В. Ярмолык, А. Р. Був, А. В. Леухин, А. Р. Сазонов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2009. – № 2 (10). – С. 136–142.