

УДК 621.762

DOI: 10.30838/J.BPSACEA.2312.300824.101.1079

ЕВОЛЮЦІЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕКСТРЕМАЛЬНО ДЕФОРМОВАНИХ СПЕЧЕНИХ МІДНИХ НАНОКОМПОЗИТИВ

РОСЛИК І. Г.¹, канд. техн. наук, проф.,
НОСКО О. А.², канд. техн. наук, доц.,
КОВЗІК А. М.³, канд. техн. наук, доц.,
АЮПОВА Т. А.^{4*}, канд. техн. наук, доц.,
АЮПОВ О. А.⁵, студ.

¹ Кафедра покриттів, композиційних матеріалів і захисту металів, Український державний університет науки і технологій, вул. Лазаряна, 2, 49010, Дніпро, Україна, e-mail: roslyk67@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-7168-6623

² Кафедра покриттів, композиційних матеріалів і захисту металів, Український державний університет науки і технологій, вул. Лазаряна, 2, 49010, Дніпро, Україна, e-mail: olganosko30@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-5749-7578

³ Кафедра покриттів, композиційних матеріалів і захисту металів, Український державний університет науки і технологій, вул. Лазаряна, 2, 49010, Дніпро, Україна, e-mail: anatoliykovzik@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-5361-6381

^{4*} Кафедра покриттів, композиційних матеріалів і захисту металів, Український державний університет науки і технологій, вул. Лазаряна, 2, 49010, Дніпро, Україна, e-mail: tanyaayupova@ukr.net, ORCID ID: 0000-0002-5706-4211

⁵ Кафедра систем якості, стандартизації та метрології, Український державний університет науки і технологій, вул. Лазаряна, 2, 49010, Дніпро, Україна, e-mail: tk136@ua.fm, ORCID ID: 0000-0002-1414-0835

Анотація. Мета роботи – визначення структури та механічних властивостей спеченої міді (в тому числі такої що містить вуглецеві нанотрубки) після інтенсивної пластичної деформації скручуванням. Об'єкт дослідження – зразки з порошку міді ПМС – 1 (ГОСТ 4960-75), порошку міді фракції 45 мкм, порошку міді ПМС – 1 з додаванням 1 % мас. вуглецевих нанотрубок, виготовлені двократним пресуванням – спіканням, з кінцевим тиском 700 МПа, за температури 950°C та піддані інтенсивній пластичній деформації скручуванням на ковалді Бріджмена. Досліджували структуру з використанням електронного сканувального мікроскопа Tescan Місга 3 LMU. Мікромеханічні випробування проводили за допомогою приладу «Мікрон – Гамма». **Наукова новизна.** Вперше досліджено мікроструктуру і механічні властивості спеченої міді та наноматеріалу «мідь – вуглецеві нанотрубки» після обробки інтенсивною пластичною деформацією скручуванням. Установлено, що інтенсивна пластична деформація скручуванням суттєво впливає на структуру та механічні властивості зразків спеченої міді. Форма зерен спеченої міді від близької до сферичної змінюється на витягнуту у напрямку деформації, розмір зерен зменшується у 5–7 разів. За інтенсивної деформаційної обробки наноматеріалу складу «мідь + 1 % ВНТ» ефект подрібнення зерна проявляється значно менше. Встановлено суттєве підвищення механічних властивостей спеченої міді у разі інтенсивної пластичної деформації. Найвищі показники отримані для матеріалу системи «мідь + 1 % ВНТ». **Практична цінність.** Результати роботи можуть бути використані для виготовлення мідних виробів електротехнічного та теплотехнічного призначення з підвищеною зносостійкістю.

Ключові слова: спечена мідь; вуглецеві нанотрубки; інтенсивна пластична деформація; мікроструктура; механічні властивості

EXTREMELY DEFORMED SINTERED COPPER NANOCOMPOSITES STRUCTURE AND PROPERTIES EVOLUTION

ROSLYK I.G.¹, Cand. Sc. (Tech.), Prof.,
NOSKO O.A.², Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.,
KOVZIK A.M.³, Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.,
AIUPOVA T.A.^{4*}, Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.,
AIUPOV O.A.⁵, Stud.

¹ Department of Coatings, Composite Materials, and Metal Protection, Ukrainian State University of Science and Technologies, 2, Lazariana St., Dnipro, 49010, Ukraine, e-mail: roslyk67@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-7168-6623

² Department of Coatings, Composite Materials, and Metal Protection, Dean of the Faculty of Quality and Materials Engineering, Ukrainian State University of Science and Technologies, 2, Lazariana St., Dnipro, 49010, Ukraine, e-mail: olganosko30@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-5749-7578

³ Department of Coatings, Composite Materials, and Metal Protection, Ukrainian State University of Science and Technologies, 2, Lazariana St., Dnipro, 49010, Ukraine, e-mail: anatoliykovzik@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-5361-6381

^{4*} Department of Coatings, Composite Materials, and Metal Protection, Ukrainian State University of Science and Technologies, 2, Lazariana St., Dnipro, 49010, Ukraine, e-mail: tanyaayupova@ukr.net, ORCID ID: 0000-0002-5706-4211

⁵ Department of Quality Systems, Standardization and Metrology, Ukrainian State University of Science and Technologies, 2, Lazariana St., Dnipro, 49010, Ukraine, e-mail: tk136@ua.fm, ORCID ID: 0000-0002-1414-0835

Abstract. *The purpose of the work* is to determine the structure and mechanical properties of sintered copper (including those containing carbon nanotubes) after intensive plastic deformation by torsion. **Methodology:** The research objects are samples of copper powder PMS-1 (GOST 4960-75), copper powder with a 45 microns' fraction, copper powder PMS-1 with the carbon nanotubes addition 1 % by weight, manufactured by double pressing – sintering, with a 700 MPa final pressure, temperature of 950 °C, and subjected to intensive plastic deformation by torsion on a Bridgman anvil. The structure is investigated using a Tescan Micra 3 LMU scanning electron microscope. Micromechanical tests were carried out using the “Micron – Gamma” device. **Originality.** At first, the microstructure and mechanical properties of sintered copper and nanomaterial “copper – carbon nanotubes” after intensive plastic deformation by torsion were investigated. It has been established that intensive plastic deformation by torsion significantly affects the sintered copper samples structure and mechanical properties. The sintered copper grain shape changes from approximately spherical to elongated in the deformation direction, and the grain size decreases by 5–7 times. In the case of “copper + 1 % CNT” nanomaterial intensive deformation, the grain refinement effect is significantly less pronounced. A significant increase in the mechanical properties of sintered copper during intensive plastic deformation has been established. The highest indicators were obtained for the “copper + 1 % CNT” nanomaterial. **Practical value.** The results of the work can be used in the manufacture of copper products for electrical and thermal purposes with increased wear resistance.

Keywords: *Sintered copper; carbon nanotubes; intensive plastic deformation; microstructure; mechanical properties*

Вступ. Мідь – досить поширений матеріал, який широко використовується в техніці. Широке використання міді пов'язане, насамперед, з її підвищеними електро- і теплопровідністю та порівняно невеликою ціною. Разом із тим використання міді у вузлах тертя обмежене, тому що мідні вироби через їх м'якість інтенсивно зношуються. Цей процес ще більшою мірою характерний за використання спечених матеріалів, які в разі виготовлення за класичною технологією «пресування – спікання» мають пористість 10–12 % [1]. Тому розроблення методів підвищення механічних характеристик спеченої міді бачиться актуальним завданням.

Один із методів істотного підвищення механічних характеристик металів та їх сплавів є інтенсивна пластична деформація скручуванням. Як відомо [2; 3], ІПДС – це метод обробки, за якого матеріал піддається зсувній деформації під гідростатичним тиском. Така обробка ущільнює матеріал та змінює мікроструктуру від монокристалічної до дрібнозернистої [4; 5]. Утворена структура з розміром зерна, меншим за 100 мкм, є наслідком так званої

динамічної рекристалізації [6], що відбувається у разі скручування під високим тиском за кімнатної температури. Вона надає матеріалу підвищені механічні, електричні [7], магнітні [8] та інші властивості.

Позитивний ефект від інтенсивної пластичної деформації (ІПД) можливо отримати, піддаючи такій обробці композиційні матеріали. Так, наприклад, наведені в [9] дослідження показали, що при ІПД композиційного спеченого матеріалу системи W–25 % Cu спостерігається значне подібнення зерен вольфраму, зростання щільності матеріалу в цілому при збільшенні ступеня деформації. Разом із тим, на фрагментах мікроструктур, наведених у [9], все ж фіксуються мікропори.

Викликає інтерес поведінка під час інтенсивної пластичної деформації композиційних матеріалів рівня наноматеріалів. Можливо очікувати, що наявність надміцної нанодисперсної арматури (наприклад, вуглецевих нанотрубок [10]) під час ІПД викличе специфічний перебіг процесів еволюції структури та надання виробам підвищених

механічних властивостей. Тому метою нашої роботи стало визначення структури та механічних властивостей спеченої міді (у тому числі тієї, що містить вуглецеві нанотрубки) після інтенсивної пластичної деформації скручуванням.

Матеріал та методика. Вихідні зразки для досліджень виготовляли з таких шихт:

- стандартного порошку міді ПМС-1 (ГОСТ 4960-75) – шихта 1;
- відсіяного зі стандартного мідного порошку ПМС-1 (фракція менше 45 мкм) – шихта 2;
- порошку ПМС-1 з додаванням 1% мас. вуглецевих нанотрубок (ВНТ) – шихта 3.

У роботі використано багатостінні ВНТ, виготовлені CVD методом розкладання пропілену за присутності каталізатора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ за температури 650 °С. Характерний діапазон діаметрів ВНТ склав 8÷28 нм, а їх довжини в межах від 0,5 до десятків мікронів. Змішування міді з ВНТ проводили у лабораторному змішувачі типу «п'яна бочка» протягом 2 годин.

Компактні зразки діаметром 11,29 мм, висотою 1 мм виготовляли за такою технологією:

1. попереднє пресування (тиск 200 МПа);
2. спікання за температури 700 °С впродовж 1,5 год у середовищі водню;
3. допресування (тиск 700 МПа);
4. кінцеве спікання при температурі 950 °С впродовж 2 год у середовищі водню.

Технологія «двократне пресування – спікання» обрана з метою отримання вихідних зразків із низькою пористістю.

Виготовлені зразки піддавали інтенсивній пластичній деформації скручуванням на ковадлі Бріджмена [2]. Скручування проводили поворотом верхнього бійка на один оберт із прикладанням тиску від 1 до 3 ГПа.

Після деформації зразків поверхню, що контактувала з верхнім бійком, шліфували за стандартною методикою на папері від P120 до P1200 та полірували спеціальною пастою ГОІ. Шліфи промивали дистильованою водою та етиловим спиртом

і висушували фільтрувальним папером. Далі проводили металографічні та мікромеханічні дослідження.

Металографічні дослідження на травлених шліфах виконані з використанням електронного сканувального мікроскопа Tescan Micsra 3 LMU.

Для об'єктивної оцінки місце сканування всіх зразків обрано на відстані половини радіуса осередку деформації.

Мікромеханічні дослідження проведено з використанням приладу «Мікрон-Гамма». Такий метод дослідження має низку переваг [11], насамперед, він дозволяє з високою точністю визначити найважливіші механічні характеристики матеріалів (твердість за Мейером, пружність – модуль Юнга, коефіцієнт пластичності). Як індентор використовували тригранну піраміду Берковича.

Результати та їх обговорення.

Виконано якісні та кількісні дослідження властивостей спеченої міді з додатковою обробкою методом ПД.

Якісні дослідження зроблені на базі металографічних досліджень. На рисунку 1 наведено мікроструктуру спеченої міді до крутіння, обробленої методом ПД. Як видно з рисунка 1, обробка ПД значно змінює форму і розміри зерен мідних зразків. Якщо порівняти мікроструктуру додатково оброблених зразків із вихідною, стає очевидним, що застосований режим ПД зменшує розміри зерен у 5–7 разів. Утворені зерна мають витягнуту форму. Пори, присутні у вихідному зразку, в деформованих зразках практично не фіксуються.

Порівняння мікроструктур інтенсивно деформованих зразків міді, виготовлених із порошоків різних фракцій (рис. 1, б, в), вказують на відсутність принципового впливу вихідних розмірів частинок порошку на кінцевий розмір зерен зразків після ПД.

Наявність нанотрубок у мідній основі суттєво змінює мікроструктуру зразків (рис. 1, г). У результаті ПД зерна міді та пори, в яких розташовані нанотрубки, витягуються в напрямку деформації. Фіксується наявність результатів процесу

подрібнення вихідних зерен міді, однак ступінь подрібнення значно менший, ніж для чистої міді. Така поведінка наноматеріалу – це наслідок зміцнення міді

за механізмом утворення дисперснозміцнених композиційних матеріалів [12].

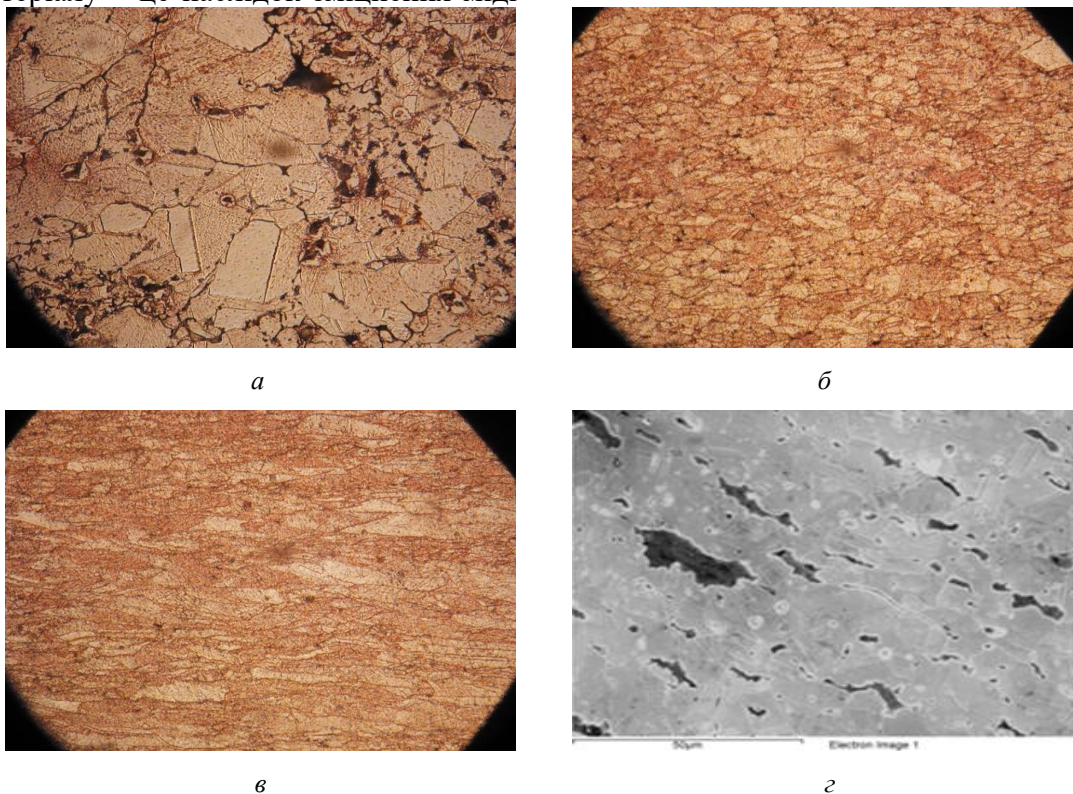


Рис. 1. Мікроструктура спечених мідних зразків: а – до крутиння; б, в, г – після ПЦД, виготовлених із шихт 1, 2, 3 відповідно

Таким чином, вивчення структур інтенсивно деформованих зразків показало значне подрібнення зерен спечених мідних зразків після зазначеної обробки. Це, ймовірно за все, спричинює збільшення кількості внутрішніх дефектів кристалічної будови, і, відповідно, зміцнення матеріалу, що підтверджується наступними мікромеханічними дослідженнями.

У ході мікромеханічних досліджень проводили запис діаграм «навантаження – розвантаження» ($P-h$) безперервного вдавлювання індентора у матеріал та комп'ютерну обробку отриманих даних.

Наприклад, на рисунку 2 наведено діаграму $P-h$ для мідного зразка, що містить 1 % ВНТ.

На діаграмі міститься ряд кривих, отриманих у різних точках при переміщенні

індентора по радіусу зразка з кроком 200 мкм. Кожна крива має ділянку навантаження та розвантаження. На рисунку фіксується розкид даних, який, однак, не має систематичного характеру. Наприклад, відсутній зв'язок механічних властивостей матеріалу з відстанню місця ідентифікації від центру зразка. З теоретичної точки зору така залежність можлива, через те, що величина енергії деформації при скручуванні пропорційна відстані від центра осередку деформації. Однак у даному випадку через невеликий радіус осередку деформації (5 мм) градієнт переходу енергії незначний, тому суттєві зміни мікроструктури і властивостей зразків не фіксуються.

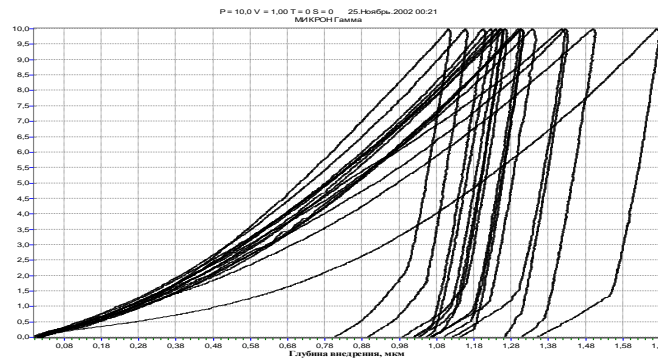


Рис. 2. Діаграма «навантаження – розвантаження» наноматеріалу мідь – ВНТ

Результати мікромеханічних досліджень показані в таблиці. За результатами аналізу даних таблиці виходить, що розміри

вихідного порошку міді суттєво не впливають на механічні характеристики спечених зразків, підданих ПД.

Таблиця

Середні результати визначення твердості, модуля пружності та коефіцієнта пластичності мідних зразків після ПД

Вихідна сировина для виготовлення зразків	Твердість за Мейером	Модуль Юнга, ГПа	Коефіцієнт пластичності
ПМС – 1	2,452	62,90	0,838
Порошок міді, фракція менше 45 мкм	2,450	64,49	0,879
ПМС – 1 + 1 % ВНТ	2,890	125,53	0,912

Армування міді вуглецевими нанотрубками значно підвищує її механічні властивості. Цей ефект зберігається і після ПД. Для наноматеріалу складу «мідь – 1 % ВНТ» порівняно з чистою міддю твердість підвищується орієнтовно на 15 %, пружність – на 50 %, пластичність – на 8 %.

Висновки

Інтенсивна пластична деформація скручуванням суттєво впливає на структуру та механічні властивості зразків спеченої міді. Після такої обробки форма зерен зразків спеченої міді від близької до сферичної змінюється на витягнуту у напрямку деформації, розмір зерен зменшується у 5–7 разів. Ефект подрібнення зерна проявляється значно менше за

інтенсивно деформаційно обробки наноматеріалу складу «мідь + 1 % ВНТ», що пов'язано зі зміцненням зразків за дисперсійним механізмом підвищення міцності композиційних матеріалів.

Механічні дослідження показали суттєве підвищення механічних властивостей – твердості, пружності, пластичності – спеченої міді за інтенсивно пластично деформування. Найвищі показники отримані за такої обробки матеріалу системи «мідь + ВНТ».

Інтенсивна пластична деформація скручуванням має практичне значення для виготовлення мідних виробів електротехнічного та теплотехнічного призначення з підвищеною зносостійкістю.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Федорченко І. М., Францевич І. Н., Радомсельский І. Д. и др. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения : справ. Киев : Наук. думка, 1985. 624 с.
2. Бриджмен П. В., Бриджмен П. П. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. Москва: Иностранная литература, 1955. 444 с.
3. Кузнецов Р. И. и др. Пластическая деформация твердых тел под давлением. Свердловск : ИФМ УНЦ РАН, Препринт, 1982. 85 с.

4. Horita Z., Smith D. J., Nemoto M., Valiev R. Z., Langdon T. G. Observations of grain boundary structure in submicrometer-grained Cu and Ni using highresolution electron microscopy. *J. Mater. Res.* 1998. Vol. 13. Pp. 446–450.
5. Валиев Р. З., Корзников А. В., Мулюков Р. Р. Структура и свойства металлических материалов с субмикроструктурной структурой. *ФММ.* 1992. № 4. С. 70–86.
6. Горелик С. С., Добаткин С. В., Капуткина Л. М. Рекристаллизация металлов и сплавов. Москва : МИСИС, 2005. 432с.
7. Нестеров К. М., Исламгалиев Р. К., Валиев Р. З. Прочность и электропроводность ультрамелкозернистого медного сплава. *Вестник УГАТУ.* 2011. Т. 16, № 8 (53). С. 110–120.
8. Valiev R. Z., Mulyukov R. R., Ovchinnikov V. V. Direction of grain boundary phase in submicrometre grained iron. *Philos. Mag. Lett.* 1990. Vol. 62. Pp. 53–55.
9. Sabirov I., Pippan R. Formation of a W-25 %Cu nanocomposite during higt pressure torsion. *Scripta materialia.* 2005. Vol. 52.
10. Рослик І. Г. Нові нанокompозити на мідній основі, армовані вуглецевими нанотрубками. *Металургійна та гірничо-рудна промисловість.* 2020. № 3. С. 18–23.
11. Крохмаль С. А., Толмачева Г. Н. Микро- и наноиндентирование пиролитических карбидохромовых покрытий. *ФИП.* 2011. Т. 9, № 4. С. 350–356.
12. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы : пер. с нем. Под ред. В. Шатта. Москва : Металлургия, 1983. 520 с.

REFERENCES

1. Fedorchenko I.M., Frantsevych I.N., Radomselskyi I.D. and oth. *Poroshkovaia metallurhiya. Materyaly, tekhnolohiya, svoistva, oblasti pryumeneniya : sprav.* [Powder metallurgy. Materials, technology, properties, areas of application : reference book]. Kyiv : Naukova Dumka Publ., 1985, 624 p. (in Russian).
2. Brydzhmen P.V. *Yssledovanie bolshykh plastycheskykh deformatsyi y razryva* [Study of large plastic deformations and rupture]. Moscow : Inostrannaia Lyteratura Publ., 1955, 444 p. (in Russian).
3. Kuznetsov R.I. and oth. *Plastycheskaia deformatsiya tverdykh tel pod davlenyem* [Plastic deformation of solids under pressure]. Sverdlovsk : YFM UNTs RAN, Preprynt, 1982, 85 p. (in Russian).
4. Horita Z., Smith D.J., Nemoto M., Valiev R.Z. and Langdon T.G. Observations of grain boundary structure in submicrometer-grained Cu and Ni using highresolution electron microscopy. *J. Mater. Res.* 1998, vol.13, pp. 446–450.
5. Valyev R.Z., Korznykov A.V. and Muliukov R.R. *Struktura y svoistva metalllycheskykh materyalov s submykrokrystallycheskoi strukturoi* [Structure and properties of metallic materials with submicrocrystalline structure]. *FMM.* 1992, no. 4, pp. 70–86 (in Russian).
6. Horelyk S.S., Dobatkyn S.V. and Kaputkina L.M. *Rekrystallyzatsiya metallov i splavov* [Recrystallization of metals and alloys]. Moscow : MISIS Publ., 2005, 432 p. (in Russian).
7. Nesterov K.M., Islamhalyev R.K. and Valyev R.Z. *Prochnost y elektroprovodnost ultramelkozernystoho mednoho splava* [Strength and electrical conductivity of ultra-fine grain copper alloy]. *Vestnyk UHATU* [UGATU Bulletin]. 2011, vol. 16, no. 8 (53), pp. 110–120. (in Russian).
8. Valiev R.Z., Mulyukov R.R. and Ovchinnikov V.V. Direction of grain boundary phase in submicrometre grained iron. *Philos. Mag. Lett.* 1990, vol. 62, pp. 53–55.
9. Sabirov I. and Pippan R. Formation of a W-25 %Cu nanocomposite during higt pressure torsion. *Scripta materialia.* 2005, vol. 52.
10. Roslyk I.H. *Novi nanokompozyty na midnii osnovi, armovani vuhletsevymy nanotrubkamy* [New copper-based nanocomposites reinforced with carbon nanotubes]. *Metallurhiina ta hirnycho-rudna promyslovist* [Metallurgical and Mining Industry]. 2020, no. 3, pp. 18–23. (in Ukrainian).
11. Krokhmal S.A. and Tolmacheva H.N. *Mykro- y nanoindyentyrovanye pyrolytycheskykh karbydokhromovykh pokrytyi* [Micro- and nanoindentation of pyrolytic chromium carbide coatings]. *FYP* [FIP]. 2011, vol. 9, no. 4, pp. 350–356. (in Russian).
12. *Poroshkovaya metalurgiya. Spechennyye i kompozitsionnyye materialy* [Powder metallurgy. Sintered and composite materials]. Trans. from German; edited by V. Shatta. Moscow : Metallurhiya Publ., 1983, 520 p. (in Russian).

Надійшла до редакції: 01.04.2024.