

Исследование металломатричного композиционного материала Cu-SiC после его термической обработки

Н. А. Панькин, А. Ф. Сигачев, А. С. Луконькина, Н. И. Чистяков, В. П. Мишкин

Исследовано влияние твердофазного спекания порошкового материала системы Cu-SiC на его структуру и свойства. Получены данные о коэффициенте теплового расширения, микроструктуре, плотности, пористости и фазовом составе композиционном материале Cu-SiC с различным содержанием карбида кремния.

Ключевые слова: композит, коэффициент теплового расширения, плотность, фазовый состав, медь, карбид кремния.

Ссылка: Панькин Н. А., Сигачев А. Ф., Луконькина А. С., Чистяков Н. И., Мишкин В. П. // Прикладная физика. 2018. № 5. С. 71.

Reference: N. A. Pankin, A. F. Sigachev, A. S. Lukonkina, N. I. Chistyakov, and V. P. Mishkin, Prikl. Fiz., No. 5, 71 (2018).

Введение

Медь вследствие высокой плотности является непривлекательным материалом при создании легких композитов (например, в автомобиле- и авиастроении). Но для неё характерны высокая теплопроводность и низкое удельное электрическое сопротивление, что позволяет применять её в приборах электротехнического назначения (теплоотводящее основание, электрические контакты и т. д.). Однако большой коэффициент теплового расширения (КТР), малые твердость и износостойкость меди не позволяют использовать её в полной мере для вышеуказанных изделий. Для уменьшения данных недостатков используются металломатричные композиты Cu-SiC с медной матрицей и наполнителем в виде частиц карбида кремния [1–10].

В настоящее время к основным способам получения металломатричных композиционных материалов системы «Cu-SiC» относятся методы

порошковой металлургии [3, 7, 8, 11, 12] и, в частности, вакуумная компрессионная пропитка [13]. В порошковой металлургии можно выделить следующие основные этапы: смешивание порошков матричного материала и наполнителя (арматуры), формование и твердо- или жидкофазное спекание. Ранее нами был рассмотрен процесс холодного прессования при получении композиционного материала системы Cu-SiC [8].

Цель настоящей работы – исследование влияния твердофазного спекания и состава порошкового тела, полученного после одностороннего холодного прессования смеси порошков меди (матрица) и карбида кремния (наполнитель), на его структуру и свойства. В статье приводятся данные по коэффициенту теплового расширения, пористости, микроструктуры и фазового состава материалов системы «медь–карбид кремния» после второго этапа получения композиционного материала: термическая обработка в инертной среде (аргон) – твердофазное спекание.

Панькин Николай Александрович, доцент, к. ф.-м. н.
Сигачев Александр Федорович, ведущий инженер.
Луконькина Анна Сергеевна, магистрант.
Чистяков Николай Иванович, вед. инженер.
Мишкин Владимир Петрович, вед. инженер.
Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева.
Россия, 430005, Республика Мордовия, г. Саранск,
ул. Большевикская, 68.
E-mail: panjkinna@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 27 июня 2018 г.

© Панькин Н. А., Сигачев А. Ф., Луконькина А. С.,
Чистяков Н. И., Мишкин В. П., 2018

Методика эксперимента

Исходными компонентами исследуемой системы «Cu-SiC» являлись порошки зеленого карбида кремния (зернистость М63 по ГОСТ 26327-84) и электролитической меди (ПМС-1 по ГОСТ 4960-75). Содержание SiC в получаемых порошковых (Cu, SiC)-телах не превышало 30 масс. % (при более высокой доли SiC происходит разрушение получаемых образцов при их извлечении из пресс-формы).

Процесс одностороннего холодного формования в образцы цилиндрической формы (диаметр – 12,5 мм и расчетная высота – 3,0 мм) проводили на машине для механических испытаний Shimadzu AG-X100kN при постоянной скорости движения верхнего пуансона, равной 2 мм/мин. Нагрузка прессования составляла 99 кН (ограничение со стороны используемой установки), которая соответствует давлению ~800 МПа. Она превышает пределы прочности и текучести для массивной меди (~200 МПа и ~60 МПа соответственно). После её достижения проводилась выдержка при комнатной температуре в течение 5 минут при поддержании постоянными линейных размеров образца, т. е. реализовывался процесс релаксации.

Термическую обработку в инертной атмосфере (аргоне) проводили в два этапа на установке термомеханического анализа TMA/SDTA-840:

1) нагрев с контролируемой скоростью 5 °С/мин до конечной температуры 700 °С (на предварительных испытаниях – 1000 °С);

2) охлаждение до комнатной температуры со скоростью 10 °С/мин.

На вышеуказанном приборе измеряли коэффициент линейного теплового расширения (при комнатной температуре) порошковых тел. Значения КТР определялись из экспериментальной зависимости «линейный размер L – температура T », которая хорошо описывается линейной функцией (тангенса угла наклона аппроксимирующей линии к оси абсцисс – коэффициент при переменной T в уравнении прямой).

Фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в CoK_α -излучении. Обработку рентгенографических данных проводили с помощью программного комплекса PdWin 4.0. Исследование микроструктуры поверхности образцов и их изломов осуществляли на растровом электронном микроскопе Quanta 200 i 3D FEI. Пористость материалов P рассчитывалась по формуле:

$$P(\%) = (1 - \rho/\rho_0) \times 100 \%,$$

где ρ_0 , ρ – расчетная и измеренная плотности соответственно. Значения ρ определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах XS-204.

Результаты и их обсуждение

На предварительном этапе был проведен нагрев порошкового тела в печи установки

TMA/SDTA-840 до температуры 1000 °С с записью линейных размеров образца вдоль оси прессования. Было отмечено, что при температурах более 600–700 °С наблюдается интенсивное увеличение линейных размеров. Данный факт обусловлен интенсификацией в приповерхностном слое взаимодействия меди с кислородом и изменением напряженного состояния. На это, в частности, указывают результаты рентгеновской дифрактометрии: отмечается небольшое увеличение интенсивности дифракционных линий от CuO (данная фаза присутствует в исходном порошке меди), появление рефлексов фаз оксида меди Cu_2O и изменение положений линий меди и карбида кремния. В результате предварительных испытаний для дальнейшей термообработки выбрана температура, равная 700 °С.

На рис. 1 представлены результаты электронно-микроскопического исследования микроструктуры излома порошкового (Cu , SiC)-тела до и после твердофазного спекания. Можно отметить, что проведение термической обработки приводит к исчезновению четких границ между зернами меди. При этом образуется непрерывный каркас из материала матрицы с губчатой структурой. Данный факт свидетельствует о протекании этапа сфероизации пор и процесса их объединения. Наличие диффузионной зоны между медью и карбидом кремния нами не зафиксировано. Последний факт подтверждается наличием четкой границы между областями, занятыми матричным и армирующим материалами.

На рис. 2 представлена зависимость плотности порошковых тел от содержания карбида кремния в них. Наблюдается её убывание (для образцов до и после термообработки) с увеличением доли SiC , которое обусловлено свойствами исходных компонентов порошкового тела, а именно, плотность карбида кремния ($3,21 \text{ г/см}^3$) меньше соответствующего значения для меди ($8,92 \text{ г/см}^3$). Можно отметить, что использование выбранного режима термической обработки не приводит к существенным изменениям плотности в сравнении с образцами, не прошедших этап твердофазного спекания. На вкладке рис. 2 представлены значения пористости спеченных образцов. Наблюдается увеличение объемной доли пор с ростом содержания карбида кремния. Это обусловлено, прежде всего, сочетанием режимов формования порошкового тела, структурных и механических свойств частиц SiC (используемое давление прессования было существенно меньше предела их разрушения).

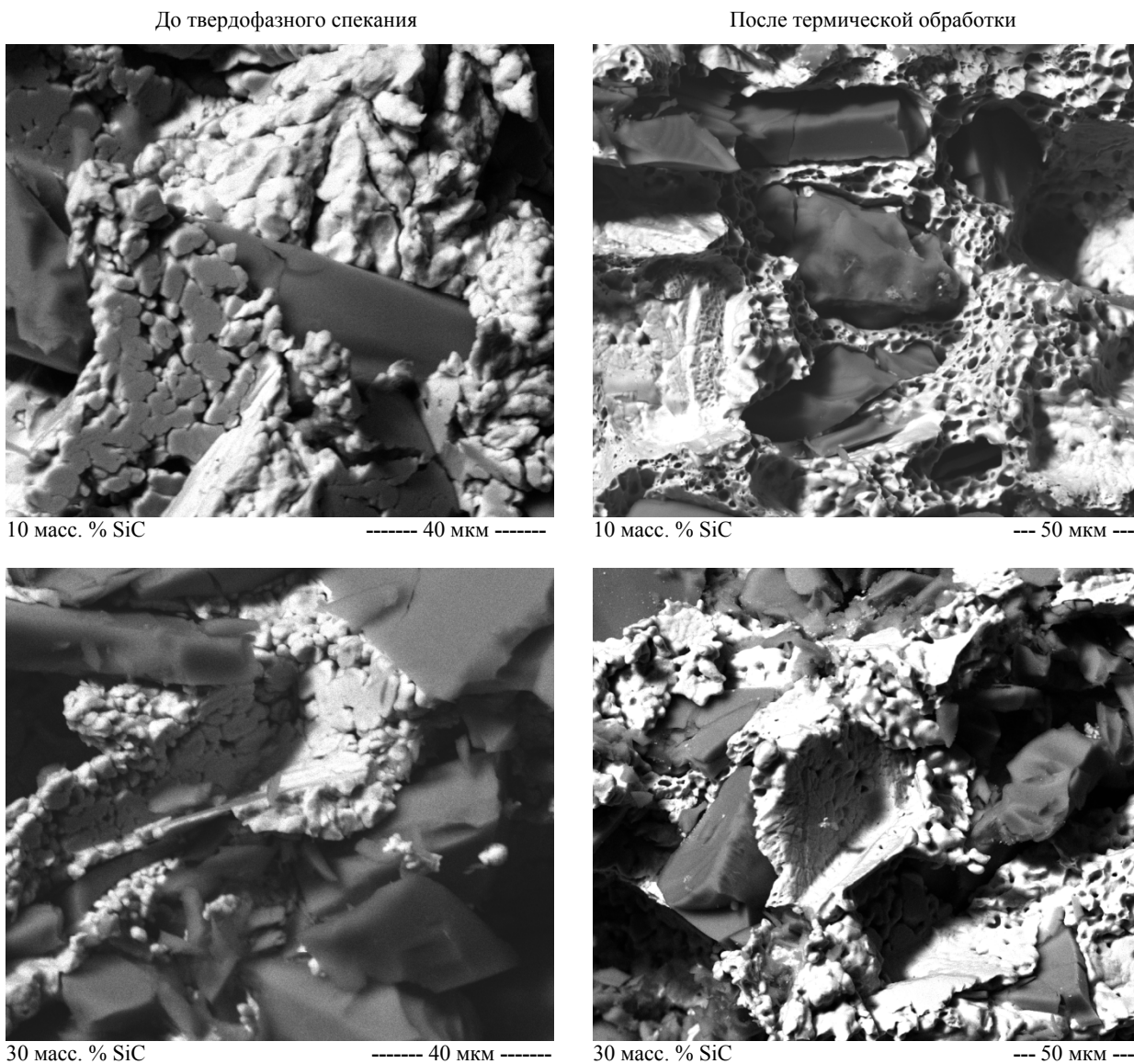


Рис. 1. Микроструктура излома порошкового (Cu, SiC)-тела до и после твердофазного спекания с различным содержанием карбида кремния по данным растровой электронной микроскопии (темные области соответствуют карбиду кремния, а светлые – меди).

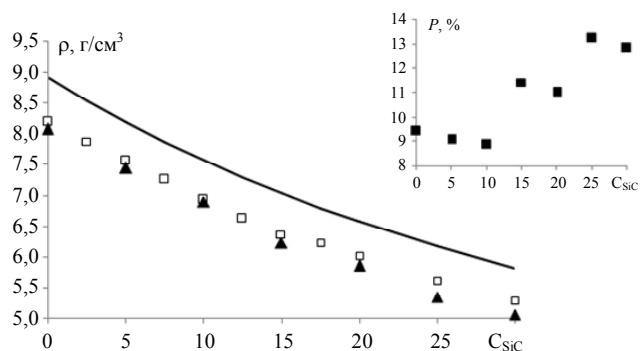


Рис. 2. Зависимость пористости (на вкладке) и плотности порошкового (Cu, SiC)-тела от содержания частиц карбида кремния в нем (сплошная линия – расчет; □ – до спекания; ▲ – после термической обработки).

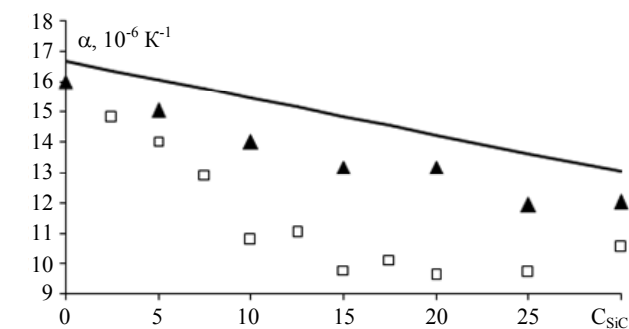


Рис. 3. Зависимость коэффициента термического расширения от содержания карбида кремния в порошковой массе (сплошная линия – расчет; □ – до спекания; ▲ – после термической обработки).

Результаты измерения ТКР α порошковых материалов до и после их термической обработки представлены на рис. 3.

Отмечается, что экспериментальные значения ТКР для порошковых тел, не подвергнутых термической обработке, меньше величин, рассчитанных.

танных из правила смеси. Особенно это заметно для содержаний SiC в порошковом теле более 5 масс. %. Данные различия, скорее всего, обусловлены присутствием порового пространства (см. выше по тексту). В частности, на это указывает то, что значения α достаточно хорошо коррелируют с долей пор (коэффициент корреляции равен 0,78) и в меньшей степени с содержанием карбида кремния (коэффициент корреляции – 0,76). Этот факт можно объяснить следующим образом. При термическом воздействии на компактный (малоили беспористый) порошковый материал изменение размеров отдельных частиц встречает достаточно сильное сопротивление от соседних частиц. Вследствие этого преимущественное направление расширения происходит в сторону наименьшего сопротивления, т. е. в сторону окружающей среды. В этом случае КТР близок к соответствующим значениям коэффициента α , рассчитанного из правила смеси.

При наличии порового пространства, с его стороны оказывается меньшее сопротивление, которое обусловлено давлением закупоренного в ней воздуха. Вследствие этого часть изменений размеров частиц происходит в направлении поры. В итоге порошковый материал изменяет свои геометрические размеры несколько меньше, что приводит к уменьшению его коэффициента теплового расширения. Снижению КТР способствует также отсутствие жестких межчастичных связей (наличие межзеренного порового пространства) в порошковом материале, что приводит к возможности небольших смещений частиц друг относительно друга.

После твердофазного спекания наблюдается существенное увеличение КТР. При этом корреляция значений α и содержания карбида кремния (коэффициент корреляции – 0,97) более выражена, чем α и пористость (коэффициент корреляции – 0,88). Это обусловлено процессами, протекающими при термообработке/спекании порошкового тела. Среди них можно назвать следующие явления [11]: поверхностная и объемная диффузия, усадка, рекристаллизация и перенос вещества через газовую фазу. В нашем случае последний процесс маловероятен или вносит несущественный вклад, что связано с относительно невысокой температурой термической обработки. Процесс усадки также проявляется незначительно. Об этом свидетельствуют практически одинаковые плотности порошковых тел до и после их спекания. Данный факт может быть обусловлен частичным или полным снятием упругих и остаточных напряжений в порошковом теле, что подтверждается рентгенографическими исследованиями (их результаты приведены ниже по тексту статьи) [14].

В результате твердофазного спекания образуется квазинепрерывная среда связанных между собой частиц меди. Таким образом, при тепловом воздействии на данный материал происходит его расширение как сплошного тела. В частности, образование связи «Cu-SiC» нами не обнаружено методами рентгенографии (отсутствие дополнительных фаз системы Cu-Si-C) и электронной микроскопии (как указано ранее, присутствует четкая граница между зернами меди и карбида кремния).

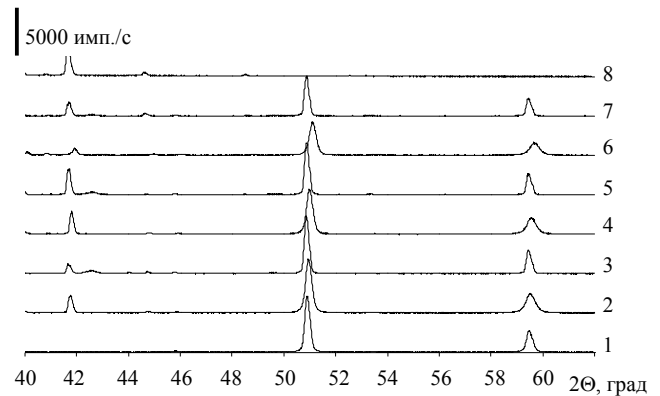


Рис. 4. Участки рентгеновской дифракционной картины (1 – порошок меди; порошковое тело: 2, 3 – 10 масс. % SiC до и после спекания, соответственно; 4, 5 – 20 масс. % SiC до и после спекания, соответственно; 6, 7 – 30 масс. % SiC до и после спекания, соответственно; 8 – порошок SiC).

На рис. 4. представлены участки рентгеновской дифракционной картины исследуемой системы «металл-неметалл» до и после термической обработки, а также от её исходных компонентов/порошков. Рентгенографические исследования показали, что в исследуемой системе после термической обработки отсутствуют фазы системы «Cu-Si-C». Отмечается небольшое увеличение интенсивности дифракционных линий от CuO (данные рефлексы присутствуют в исходном порошке меди). Кроме того, зафиксировано появление рефлексов от фазы оксида меди Cu₂O, свидетельствующее об начальном этапе внедрения кислорода в кристаллическую решетку меди, находящейся в контакте с атмосферой.

Можно отметить, что процесс формования приводит к возникновению упругих и остаточных напряжений в матричном материале (меди) и наполнителе (карбид кремния). Об этом свидетельствует изменение положений по брэгговскому углу дифракционных линий от фаз меди и карбида кремния. При этом данное смещение наблюдается в сторону больших брэгговских углов (малых межплоскостных расстояний), что свидетельствует о растягивающем их характере (считается, что в исходных порошках напряжения отсутствуют).

Заметим также, что после процесса формования наблюдается уширение дифракционных линий как от меди, так и от карбида кремния относительно рефлексов для исходных порошков. Данный факт свидетельствует о возникновении напряжений II рода (которые уравниваются в пределах зерен).

Итак, использование термической обработки приводит к полному или частичному снятию макронапряжений и совершенствованию кристаллической структуры. Об этом свидетельствует то, что положение дифракционных линий практически совпадает с рефлексами соответствующих фаз исходных порошков и уменьшается их ширина.

Заключение

Основные результаты проведённой работы по исследованию металломатричного композиционного материала Cu-SiC после его термической обработки можно сформулировать следующим образом.

1. Наблюдается убывание плотности порошкового (Cu, SiC)-тела с увеличением содержания SiC, обусловленное свойствами его исходных компонентов. Отмечается, что использование термической обработки не сопровождается изменениями в значениях плотности относительно образцов, не прошедших этап твердофазного спекания.

2. Наблюдается увеличение пористости порошкового тела с ростом доли в нем карбида кремния. Данный факт обусловлен сочетанием режимов формования порошкового тела, а также структурных и механических свойств частиц SiC.

3. Экспериментальные значения коэффициента теплового расширения для порошковых тел, не подвергнутых термической обработке, меньше величин, рассчитанных из правила смеси. Данные различия обусловлены наличием пор и отсутствием жестких межчастичных связей в исследуемом материале. Присутствие порового пространства приводит к тому, что при тепловом воздействии с его стороны оказывается меньшее сопротивление. Вследствие этого часть изменений размеров частиц происходит в направлении поры. Наличие межзеренного пространства в порошkovом материале приводит к возможности небольших смещений частиц друг относительно друга.

4. После твердофазного спекания наблюдается существенное увеличение коэффициента теплового расширения исследуемого материала, обусловленное процессами, протекающими при его термообработке. В результате образуется квази-непрерывная среда связанных между собой частиц

меди, и тепловое расширение композита происходит аналогично сплошному телу.

5. Использование термической обработки приводит к полному или частичному снятию упругих и остаточных напряжений и совершенствованию кристаллической структуры. Об этом свидетельствует изменения положений дифракционных линий от меди и карбида кремния (практически совпадают с рефлексами соответствующих фаз исходных порошков) и уменьшение их ширины.

6. Рентгенографические исследования показали на отсутствие дополнительных фаз системы «Cu-Si-C» после термической обработки. Отмечается небольшое увеличение интенсивности дифракционных линий от CuO (их наличие характерно для исходного порошка меди). Зафиксировано появление рефлексов от фазы оксида меди Cu₂O.

Результаты данной работы могут быть использованы при оптимизации состава и режимов получения методом прессования композиционных материалов системы «медь-карбид кремния» для последующего их практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schubert T., Brendel A., Schmid K., Koeck T., Ciupinski L., Zielinski W., Weißgärber T., Kieback B. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007. Vol. 38. No. 12. P. 2398.
2. Ming H., Yunlong Z., Lili T., Lin S., Jing G., Peiling D. // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 332. P. 720.
3. Prosviryakov A. S., Aksenov A. A., Samoshina M. E., Kovaleva M. G., Ivanov D. O. // *Powder Metallurgy*. 2011. Vol. 54. No. 3. P. 382.
4. Shabani M. // *Journal of Materials Research and Technology*. 2016. Vol. 5. No. 1. P. 5.
5. Romankov S., Hayasaka Y., Shchetinin I. V., Yoon J.-M., Komarov S. V. // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. No. 11. P. 5032.
6. Rado C., Drevet B., Eustathopoulos N. // *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48. No. 18–19. P. 4483.
7. Севостьянов Н. В., Ефимочкин И. Ю., Бурковская Н. П., Дмитриева В. В. // *Конструкции из композиционных материалов*. 2016. № 2. С. 37.
8. Панькин Н. А., Сизачев А. Ф., Луконькина А. С., Мишкин В. П. // *Прикладная физика*. 2018. № 4. С. 100.
9. Fatimah Azreen A. R., Sujipto A. G. E., Al-Bat'hi A. M. // *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 576. P. 203.
10. Chen G., Yang W., Dong R., Hussain M., Wu G. // *Materials & Design*. 2014. Vol. 63. P. 109.
11. Купарисов С. С., Либенсон Г. А. *Порошковая металлургия*. – М.: Металлургия, 2002.
12. Schubert Th., Trindade B., Weißgärber T., Kieback B. // *Materials Science and Engineering*. 2008. Vol. 475. P. 39.
13. Nishchev K. N., Novopoltsev M. I., Fomin N. E. // *Polymer Science. Series D*. 2012. Vol. 5. No. 3. P. 195.
14. Новикова С. И. *Тепловое расширение твердых тел*. – М.: Наука, 1974.

Investigation of the metal-matrix composite Cu-SiC material after its heat treatment

N. A. Pankin, A. F. Sigachev, A. S. Lukonkina, N. I. Chistyakov, and V. P. Mishkin

Ogarev Mordovia State University
68 Bolshevistskaya str., Republic of Mordovia, Saransk, 430005, Russia
E-mail: panjkinna@yandex.ru

Received June 27, 2018

The influence of solid-phase sintering of a powdered material of the Cu-SiC system on its structure and properties was studied. Data on the coefficient of thermal expansion, microstructure, density, porosity and phase composition of the composite Cu-SiC material with various silicon carbide contents were obtained.

Keywords: composite, coefficient of thermal expansion, density, phase composition, copper, silicon carbide.

REFERENCES

1. T. Schubert, A. Brendel, K. Schmid, T. Koeck, L. Ciupinski, W. Zielinski, T. Weißgärber, and B. Kieback, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **38** (12), 2398 (2007).
2. H. Ming, Z. Yunlong, T. Lili, S. Lin, G. Jing, and D. Peiling, *Applied Surface Science* **332**, 720 (2015).
3. A. S. Prosviryakov, A. A. Aksenov, M. E. Samoshina, M. G. Kovaleva, and D. O. Ivanov, *Powder Metallurgy* **54** (3), 382 (2011).
4. M. Shabani, *Journal of Materials Research and Technology* **5** (1), 5 (2016).
5. S. Romankov, Y. Hayasaka, I. V. Shchetinin, J.-M. Yoon, and S. V. Komarov, *Applied Surface Science* **257** (11), 5032 (2011).
6. C. Rado, B. Drevet, and N. Eustathopoulos, *Acta Materialia* **48** (18–19), 4483 (2000).
7. N. V. Sevostyanov, I. U. Efimochkin, N. P. Burkovskaya, and V. V. Dmitrieva, *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*, No. 2, 37 (2016) [in Russian].
8. N. A. Pankin, A. F. Sigachev, A. S. Lukonkina, and V. P. Mishkin, *Prikl. Fiz.*, No. 4, 100 (2018).
9. A. R. Fatimah Azreen, A. G. E. Sutjipto, and A. M. Al-Bat'hi, *Advanced Materials Research* **576**, 203 (2012).
10. G. Chen, W. Yang, R. Dong, M. Hussain, and G. Wu, *Materials & Design* **63**, 109 (2014).
11. S. S. Kiparisov and G. A. Libenson, *Powder Metallurgy* (Metallurgiya, Moscow, 2002) [in Russian].
12. Th. Schubert, B. Trindade, T. Weißgärber, and B. Kieback, *Materials Science and Engineering* **475**, 39 (2008).
13. K. N. Nishchev, M. I. Novopoltsev, and N. E. Fomin, *Polymer Science. Series D.* **5** (3), 195 (2012).
14. S. I. Novikova, *Thermal Expansion of Solids*. (Nauka, Moscow, 1974) [in Russian].