

# НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ГРАДИЕНТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПСЕВДОСПЛАВА Cu–Cr–W, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДАМИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2020 г. **Н.Ф. Шкодич, Ю.С. Вергунова, К.В. Кусков, Г.В. Трусов, И.Д. Ковалев**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская обл.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 17.12.19 г., доработана 16.01.20 г., подписана в печать 20.01.20 г.*

В настоящей работе сочетанием методов непродолжительной (до 150 мин) высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) и искрового плазменного спекания (ИПС) были получены наноструктурированные механокомпозиты из несмешивающихся между собой металлов Cu, Cr и 5÷70 мас.% W, наноструктурированные консолидированные материалы на их основе и наноструктурированный градиентный материал Cu / Cu–Cr–W с различным содержанием вольфрама. Для получения механокомпозитов Cu–Cr–W проводилась ВЭМО порошковых смесей Cu + Cr + (5÷70мас.%)W в шаровой планетарной мельнице Активатор-2S при скорости вращения барабанов 1388 об/мин и планетарного диска 694 об/мин в среде аргона в течение 150 мин. Консолидация механокомпозитов Cu–Cr–W осуществлялась методом ИПС при температурах 800–1000 °С, давлении 50 МПа в течение 10 мин. Наноструктурированный градиентный спеченный материал на основе Cu–Cr–W-псевдосплавов запрессовывался послойно в следующей последовательности (от чистой меди к псевдосплаву с увеличением массовой доли вольфрама): Cu / Cu–Cr–5%W / Cu–Cr–15%W / Cu–Cr–70%W и спекался при температуре 800 °С в течение 10 мин. Исследованы кристаллическая структура, микроструктура и свойства механокомпозитов Cu–Cr–W и консолидированных материалов на их основе в зависимости от условий получения. Показано, что наноструктура, сформированная в механокомпозитах на стадии непродолжительной ВЭМО (до 150 мин), сохранялась после ИПС для всех составов Cu–Cr–W (5÷70 мас.% W). По данным СЭМ и ЭДС тугоплавкие частицы W ( $d \sim 20 \div 100$  нм) и Cr ( $d \sim 20 \div 50$  нм) равномерно распределены в объеме материала (в медной матрице). Твердость спеченных образцов Cu–Cr–15%W, полученных из наноструктурированных порошковых смесей (после 150 мин ВЭМО) методом ИПС при  $t = 800$  °С в  $\sim 6$  раз превышает твердость образцов, спеченных из смеси исходных компонентов (без ВЭМО). Для наноструктурированного состава Cu–Cr–70%W ( $t_{\text{ипс}} = 1000$  °С) значение твердости было в  $\sim 3$  раза выше, чем у микроструктурированных аналогов. Образцы Cu–Cr–15%W и Cu–Cr–70%W обладали наибольшей относительной плотностью – до 0,91. Удельное электрическое сопротивление наноструктурированных композитов Cu–Cr–W приблизительно в 2 раза превышало этот показатель для микроструктурированных образцов. Это может быть обусловлено увеличением границ зерен и накоплением различного рода дефектов в материале на стадии ВЭМО. Полученные результаты показывают перспективность использования сочетания методов кратковременной ВЭМО и последующего ИПС для создания консолидированных нанокристаллических композитов Cu–Cr–W и градиентных материалов на их основе.

**Ключевые слова:** псевдосплав, высокоэнергетическая механическая обработка, искровое плазменное спекание, наноструктура, градиентный материал, электрический контакт.

**Шкодич Н.Ф.** – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: n.f.shkodich@mail.ru.

**Вергунова Ю.С.** – мл. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: yulya-ser94@yandex.ru.

**Кусков К.В.** – инженер НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы» (ККН) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: kkuskov@misis.ru.

**Трусов Г.В.** – инженер НИЦ «ККН» НИТУ «МИСиС». E-mail: german.v.trusov@gmail.com

**Ковалев И.Д.** – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: i2212@yandex.ru.

**Для цитирования:** Шкодич Н.Ф., Вергунова Ю.С., Кусков К.В., Трусов Г.В., Ковалев И.Д. Наноструктурированный градиентный материал на основе псевдосплава Cu–Cr–W, полученный методами высокоэнергетической механической обработки и искрового плазменного спекания. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 55–65. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-55-65.

*Shkodich N.F., Vergunova Yu.S., Kuskov K.V., Trusov G.V., Kovalev I.D.*

### **Nanostructured gradient material based on Cu–Cr–W pseudo alloy prepared by high energy ball milling and spark plasma sintering**

This study was conducted to obtain nanostructured mechanically activated composite particles from immiscible metals Cu, Cr and 5±70 wt.% W, nanostructured bulk materials based on them and Cu / Cu–Cr–W nanostructured gradient material with different tungsten content by combined short-term (up to 150 min) high-energy ball milling (HEBM) and spark plasma sintering (SPS). Cu–Cr–W mechanically activated composites were obtained by HEBM of Cu + Cr + (5±70 wt.%)W powder mixtures in the Activator-2S ball planetary mill at the rotating speed of 1388 rpm for the grinding chamber and 694 rpm for the planetary disk in an argon atmosphere for 150 min. Cu–Cr–W mechanically activated composite particles were consolidated by SPS in the temperature range of 800–1000 °C at a pressure of 50 MPa for 10 min. The nanostructured gradient sintered material based on Cu–Cr–W pseudo alloys was pressed layer by layer in the following sequence (from pure copper to pseudo alloy with increasing tungsten content): Cu / Cu–Cr–5%W / Cu–Cr–15%W / Cu–Cr–70%W and sintered at 800 °C for 10 min. The crystal structure, microstructure, and properties of Cu–Cr–W mechanically activated composites and consolidated materials based on them were studied depending on production conditions. It was shown that the nanostructure formed in mechanically activated composites at the short-term HEBM stage (up to 150 min) was preserved for all Cu–Cr–W (5±70 wt.% W) compounds after SPS. Based on SEM and EDX, refractory particles of W ( $d \sim 20\text{--}100$  nm) and Cr ( $d \sim 20\text{--}50$  nm) were uniformly distributed in the material volume (in the copper matrix). The hardness of Cu–Cr–W (15 wt.% W) bulk samples obtained from nanostructured powder mixtures (after 150 min HEBM) by SPS at 800 °C was approximately 6 times higher than the hardness of samples sintered from the mixture of starting components (without HEBM). For the Cu–Cr–70%W nanostructured compound ( $t_{\text{SPS}} = 1000$  °C) the hardness value was ~3 times higher than that for microcrystalline analogues. The highest relative density of 0.91 was achieved for Cu–Cr–15%W and Cu–Cr–70%W samples. Electrical resistivity for nanostructured Cu–Cr–W composites were 2 times higher than for microcrystalline samples. Apparently, this is due to an increase in grain boundaries and various defects accumulated in the material at the HEBM stage. The obtained results show that combined short-term HEBM and subsequent SPS is a promising way to produce nanocrystalline Cu–Cr–W composites and gradient materials based on them.

**Keywords:** pseudo alloy, high energy ball milling, spark plasma sintering, nanostructure, gradient material, electric contact.

**Shkodich N.F.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osip'yan str., 8). E-mail: n.f.shkodich@mail.ru.

**Vergunova Yu.S.** – Junior researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: yulya-ser94@yandex.ru.

**Kuskov K.V.** – Engineer, SRC «Construction ceramic nanomaterials», NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninkii pr., 4). E-mail: kkuskov@misis.ru

**Trusov G.V.** – Engineer, SRC «Construction ceramic nanomaterials», NUST «MISIS». E-mail: german.v.trusov@gmail.com

**Kovalev I.D.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Laboratory of X-Ray investigation, ISMAN. E-mail: i2212@yandex.ru.

**Citation:** *Shkodich N.F., Vergunova Yu.S., Kuskov K.V., Trusov G.V., Kovalev I.D.* Nanostructured gradient material based on Cu–Cr–W pseudo alloy prepared by high energy ball milling and spark plasma sintering. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 55–65 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-55-65.

## **Введение**

Благодаря уникальному комплексу свойств (электрических, механических и теплофизических) и перспективам практического применения в электротехнике и машиностроении, псевдосплавы (ПС) — металлические композиты, состоящие из взаимно нерастворимых компонентов, имеющие разные температуры плавления, — являются одними из наиболее привлекательных для изучения металлическими материалами [1–10]. Псевдосплавы на основе меди, как бинарные [4–16], так и включающие различные добавки, которые не образуют сплав [17–20], нашли широкое применение в качестве материалов для электрических контактов, дугостойких электродов, теплоотводящих

элементов в микроэлектронных устройствах и др. [1–3]. Поэтому большое количество работ посвящено изучению воздействия высоковольтного разряда в вакууме и вакуумной электрической дуги на поверхность таких материалов [4, 5, 10, 17, 19]. Эти и многие другие свойства (эксплуатационные, прочностные и др.) металлических композитов на основе ПС во многом определяются структурой материала (однородностью распределения элементов в матрице, размером зерен, наличием различных включений и т.д.), которая, в свою очередь, зависит от исходных характеристик материала и методов его получения.

Основные промышленные технологии получе-

ния материалов на основе ПС, такие как пропитка расплавом пористых каркасов или спекание в присутствии жидкой фазы, на сегодняшний день не решают в полной мере проблему получения высоконадежных и эффективных композиционных материалов из несмешивающихся металлов. Материалы, полученные традиционными методами, зачастую имеют неоднородную структуру, большой размер зерна и, как следствие, невысокий уровень механических и эксплуатационных характеристик. Для повышения физико-механических и эксплуатационных свойств композитов необходимо, чтобы материал был малопористым (в идеале — беспористым) с субмикронной нанокристаллической структурой [8, 11].

В последние годы интенсивно развиваются твердофазные методы механического сплавления, такие как интенсивная пластическая деформация [21] и высокоэнергетический шаровой размол в планетарных мельницах [8, 13, 22].

Например, композиционный материал с размером зерна 10–20 нм и микротвердостью 3,8 ГПа был получен интенсивной пластической деформацией кручением под давлением при комнатной температуре [21]. Методом высокоэнергетического механического размола удавалось изготовить нанокompозиты Cu—Cr с размером зерен в несколько десятков нанометров в течение 50 ч [20, 23] или 80 ч [24].

Для получения беспористых (малопористых) объемных наноструктурированных материалов все чаще используют инновационные технологии, одна из которых — искровое плазменное спекание (ИПС) [25]. По сравнению с традиционными способами порошковой металлургии (спекание, горячее прессование) ИПС позволяет получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками при относительно низких температурах и непродолжительном времени спекания, оказывая минимальное воздействие на структуру материала и рост зерна.

Эффективность этого метода была показана, в частности, при получении наноструктурированных интерметаллидов Fe—Al из механокомпозитов [25, 26], а также наноструктурированных псевдосплавов Cu—Cr [8].

В настоящее время сплавы меди с 25–50 % Cr и 75–80 % W являются единственными материалами, которые широко используются для контактов в дугогасительных камерах вакуумных выключателей большой мощности [8–10, 14].

Благодаря исключительной тугоплавкости и высоким прочностным характеристикам, вольфрам является наиболее перспективной основой для изделий и материалов, работающих в условиях значительных нагрузок и высоких температур. Кроме того, он обладает отличными радиационно-защитными свойствами ввиду самого большого удельного веса (19,3 г/см<sup>3</sup>) и высокого коэффициента поглощения  $\gamma$ -излучения.

Несмотря на то, что температура плавления хрома (2180 К) ниже, чем у вольфрама (3695 К), он обладает повышенными твердостью, химической стабильностью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью и др., что делает этот металл весьма перспективным для электротехнических приложений при комнатной и повышенных температурах.

Ввиду непрерывно меняющихся и возрастающих требований к электроконтактным материалам обеспечение их высокой надежности остается актуальной проблемой.

В данной работе с целью создания наноструктурированного градиентного материала на основе псевдосплавов Cu—Cr—W с различной концентрацией вольфрама (от 5 до 70 мас.%) и повышения его физико-механических свойств использовалось сочетание методов высокоэнергетического механического сплавления и искрового плазменного спекания.

## Методика экспериментов

Для получения экспериментальных образцов нанокompозитных материалов на основе псевдосплава Cu—Cr—W в качестве исходных компонентов были выбраны порошки меди марки ПМС-В (ГОСТ 4960-75, средний размер частиц  $d = 45 \pm 100$  мкм), хрома марки ПХ1 (ТУ 14-1-1474-75,  $d < 125$  мкм) и вольфрама марки ПВ2 (ТУ14-22-143-2000,  $d = 3,8 \pm 6,0$  мкм). Порошки Cu, Cr и W смешивали в фарфоровой ступке в течение 10 мин для приготовления следующих составов, мас. %: 55Cu—40Cr—5W, 55Cu—35Cr—10W, 55Cu—30Cr—15W и 20Cu—10Cr—70W. Взвешивание компонентов проводили с помощью электронных лабораторных весов ОКБ «Веста» с точностью не ниже 0,01 г.

Высокоэнергетическую механическую обработку (ВЭМО) полученных порошковых смесей Cu + Cr + W осуществляли в шаровой планетарной мельнице Активатор-2S при скорости вращения ее барабанов 1388 об/мин и планетарного диска 694 об/мин.

Предварительно смешанную шихту Cu + Cr + W загружали в барабаны мельницы вместе с мелющими стальными шарами  $\varnothing$  8 мм в массовом соотношении 20 : 1 (360 г стальных шаров на 18 г смеси). Барабаны активатора герметично закрывали крышками, через клапаны которых откачивался воздух до остаточного давления 0,01 Па. Затем их заполняли аргоном до 4 атм. Продолжительность ВЭМО составляла от 30 до 150 мин. Полученные механокомпозиты Cu—Cr—W с разным содержанием вольфрама спекали методом искрового плазменного спекания на установке Labox 650 («SinterLand», Япония). Смесь порошков Cu + Cr + W засыпали в цилиндрическую графитовую прессформу ( $d_{\text{внут}} = 15$  мм) и спекали в течение 10 мин в интервале  $t = 800 \div 1000$  °C со скоростью 100 °C/мин при давлении 50 МПа.

Градиентный спеченный материал на основе Cu—Cr—W-псевдосплавов запрессовывали послойно в следующей последовательности (от чистой меди к ПС с увеличением массовой доли вольфрама): Cu / Cu—Cr—5%W / Cu—Cr—15%W / Cu—Cr—70%W и спекали на установке Labox 650 при  $t = 800$  °C в течение 10 мин.

Комплексное исследование структуры механокомпозитов и градиентного материала на основе ПС Cu—Cr—W проводили методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARLX'TRA («Thermo Fisher Scientific», Швейцария), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Zeiss Ultra+ («Carl Zeiss», Германия) с применением энергодисперсионного анализа (ЭДС). Твердость спеченных образцов Cu—Cr—W определяли методом Виккерса (ГОСТ 2999-75) с помощью цифрового твердомера марки HVS-50, а плотность — путем гидростатического взвешивания. Удельное электрическое сопротивление композитов оценивали четырехконтактным методом при постоянном токе на экспериментальной установке компании ООО «КРИОТЭЛ» (Россия).

## Результаты экспериментов и их обсуждение

После механообработки исходных смесей Cu—Cr—W различных составов были получены композитные порошки с содержанием 5, 10, 15 и 70 мас.% W. Их частицы представляли собой гранулы неправильной формы, размер которых уменьшался с увеличением как продолжительности ВЭМО, так

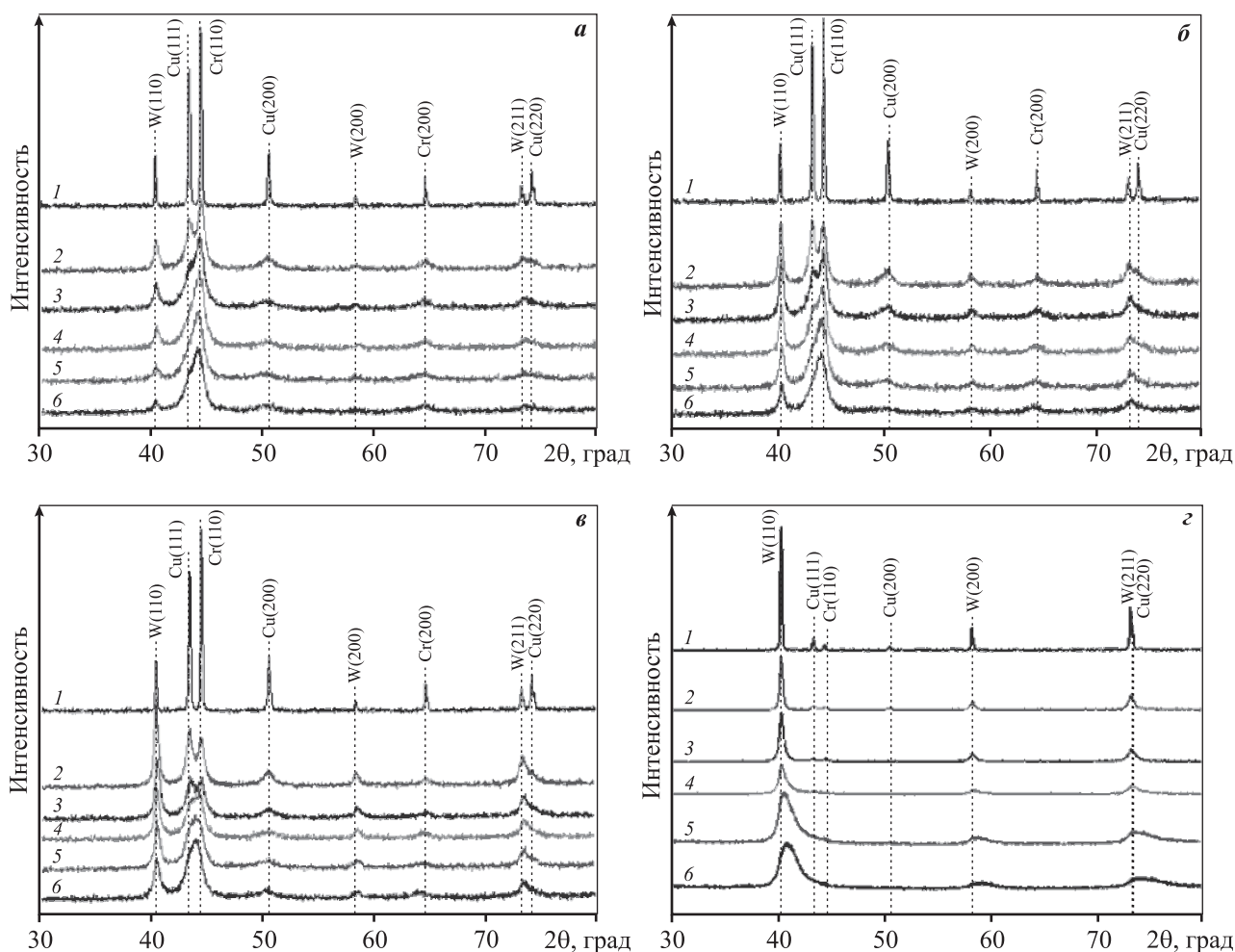
и массовой доли вольфрама в смеси. Это обусловлено тем, что вольфрам (так же, как и хром), имея объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру, обладает высокой твердостью, но при этом он хрупок, а медь с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой достаточно пластична.

При малых содержаниях вольфрама происходят пластическая деформация медных частиц и их наклеп на стенки барабанов и мелющих шаров. Более продолжительная механообработка приводит к накоплению дефектов в материале, вследствие чего медь теряет пластичность, а тугоплавкие компоненты Cr и W дробятся на более мелкие частицы. В результате образуются композитные частицы, состоящие из слоев исходных компонентов. При кратковременной ВЭМО для всех составов Cu—Cr—W формировалась слоистая структура композитов, а при более длительной механообработке и с увеличением доли тугоплавкой составляющей структура материала представляла гомогенную смесь на субмикронном уровне. Подобное изменение структуры в двухкомпонентных композитах из несмешивающихся металлов (Cu—Cr, Cu—Mo) было отмечено в работах [6, 9].

Результаты рентгенофазового анализа исходной и механически обработанных порошковых смесей Cu + Cr + W с различным содержанием вольфрама и разной продолжительностью ВЭМО представлены на рис. 1.

По мере увеличения времени высокоэнергетического механического смешения (до 30 мин) для составов Cu—Cr—W (5—15 мас.% W) наблюдается уширение дифракционных пиков W (110), (200), (211), Cu (200), (220), Cr (200) и снижение их интенсивностей, в то время как основные пики Cu (111) и Cr (110), а также W (221) и Cu (220) становятся очень широкими и частично перекрываются. Дальнейшее увеличение продолжительности механической обработки (60—150 мин) приводит к уменьшению интенсивности всех дифракционных рефлексов, образованию общих асимметричных пиков в интервале углов  $\theta \sim 42^\circ \div 45^\circ$  (Cu (111) и Cr (110)) и  $\theta \sim 73^\circ \div 75^\circ$  (W (211) и Cu (220)), что является следствием уменьшения размеров ОКР и накопления дефектов в материале. При этом смещения пиков не наблюдается, т.е. во время механического размола образования пересыщенного твердого раствора не происходит.

Для состава с высоким содержанием вольфрама (70 мас.%) уже после 30 мин ВЭМО дифракционные пики Cu (111), (200) и Cr (110), (200) становятся



**Рис. 1.** Рентгенограммы исходной и механически обработанных с разной продолжительностью порошковых смесей Cu–Cr–W

*a* – Cu–Cr–5%W, *б* – Cu–Cr–10%W, *в* – Cu–Cr–15%W, *г* – Cu–Cr–70%W

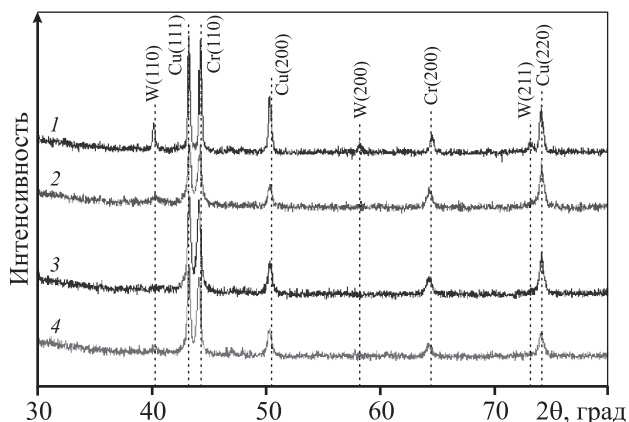
*a–в:* 1 – исходная смесь, 2 –  $\tau = 30$  мин, 3 – 60 мин, 4 – 90 мин, 5 – 120 мин, 6 – 150 мин

*г:* 1 – исходная смесь, 2 –  $\tau = 5$  мин, 3 – 15 мин, 4 – 30 мин, 5 – 45 мин, 6 – 60 мин

рентгеноаморфными, а пики W (211) и Cu (220) образуют один общий асимметричный пик.

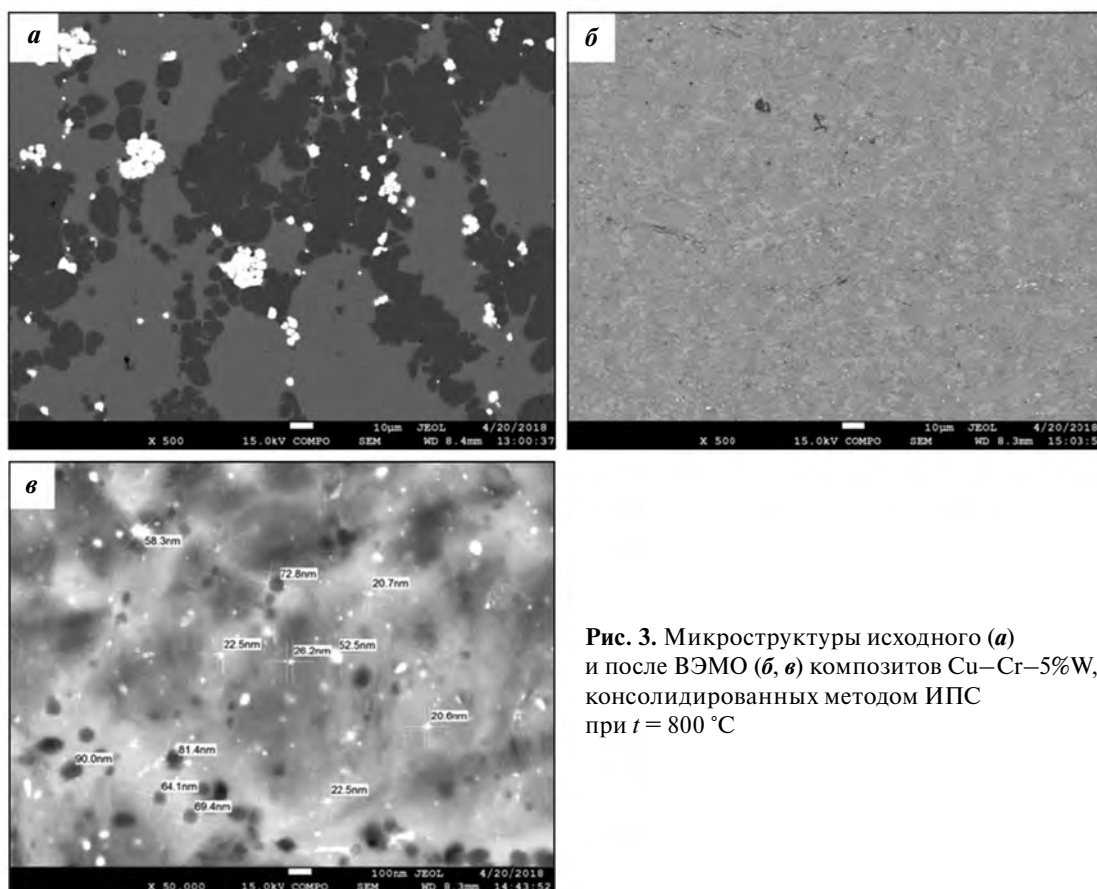
Следующим этапом исследований было изучение структуры механокомпозитов Cu–Cr–W всех составов, спеченных методом ИПС в интервале температур 800–1000 °С. Установлено, что в процессе спекания происходит восстановление кристаллической структуры Cu, Cr и W. На рис. 2 представлены дифрактограммы спеченных композитных частиц состава Cu–Cr–5%W после разной продолжительности (90, 120 и 150 мин) ВЭМО, где видны пики исходных металлов, форма и интенсивность которых почти полностью совпадают с формой пиков Cu, Cr и W на рентгенограмме исходной смеси.

Микроструктура образца Cu–Cr–5%W, спеченного без предварительной механообработки,



**Рис. 2.** Рентгенограммы спеченных при  $t = 800$  °С методом ИПС композитов Cu–Cr–5%W, полученных из исходной и механически обработанных (при разной продолжительности ВЭМО) порошковых смесей

1 – исходная смесь, 2 –  $\tau = 90$  мин, 3 – 120 мин, 4 – 150 мин



**Рис. 3.** Микроструктуры исходного (*a*) и после ВЭМО (*б, в*) композитов Cu–Cr–5%W, консолидированных методом ИПС при  $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

состоит из частиц вольфрама округлой формы (белая фаза), хрома (темно-серая фаза), пространство между которыми заполняют частицы меди (светло-серая фаза) (рис. 3, *a*). Зафиксировано незначительное спекание частиц меди между собой, в то время как форма и размер тугоплавких составляющих (W, Cr) остаются без изменений. Совершенно иная микроструктура наблюдается в образцах Cu–Cr–5%W, спеченных из композитных порошков, полученных в результате высокоэнергетической механической обработки в течение 150 мин. В материале имеются области, по форме напоминающие композитные частицы, сформировавшиеся на стадии ВЭМО, в которых в медной матрице распределены наноразмерные включения вольфрама ( $d \sim 20\div 100\text{ нм}$ ) и хрома ( $d \sim 20\div 50\text{ нм}$ ) (см. рис. 3, *б, в*). При этом форма включений близка к округлой, а области между собой разделены медной прослойкой.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что использование метода ИПС для консолидации механокомпозитов Cu–Cr–5%W позволило сохранить наноразмерную структуру материала, полученную на этапе ВЭМО.

По данным энергодисперсионного анализа (рис. 4) тугоплавкие составляющие (W и Cr) равномерно распределены в объеме материала (в медной матрице). Образование медных прослоек на границах спеченных композитных частиц в процессе ИПС при относительно высокой (для меди) температуре под давлением, по-видимому, обусловлено увеличением межфазных границ и накоплением дефектов в структуре материала на стадии ВЭМО.

Также в смеси присутствует примесь железа ( $\sim 0,6\text{ мас.}\%$ ), наличие которого обусловлено использованием стальных барабанов и мелющих стальных шаров при ВЭМО. Этого нежелательного явления можно избежать, используя барабаны мельницы и мелющие шары, материал которых не содержит железа. Однако незначительный намол железа в процессе механообработки для псевдоплавов иногда может оказывать и благоприятное воздействие. Так, например, в работе [26] наличие до  $1,2\text{ мас.}\%$  Fe в псевдосплаве Cu–Mo после размола привело к увеличению коэффициента термического расширения и росту теплопроводности.

Из механокомпозитных порошков методом ИПС при температуре  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  был получен нанострукту-

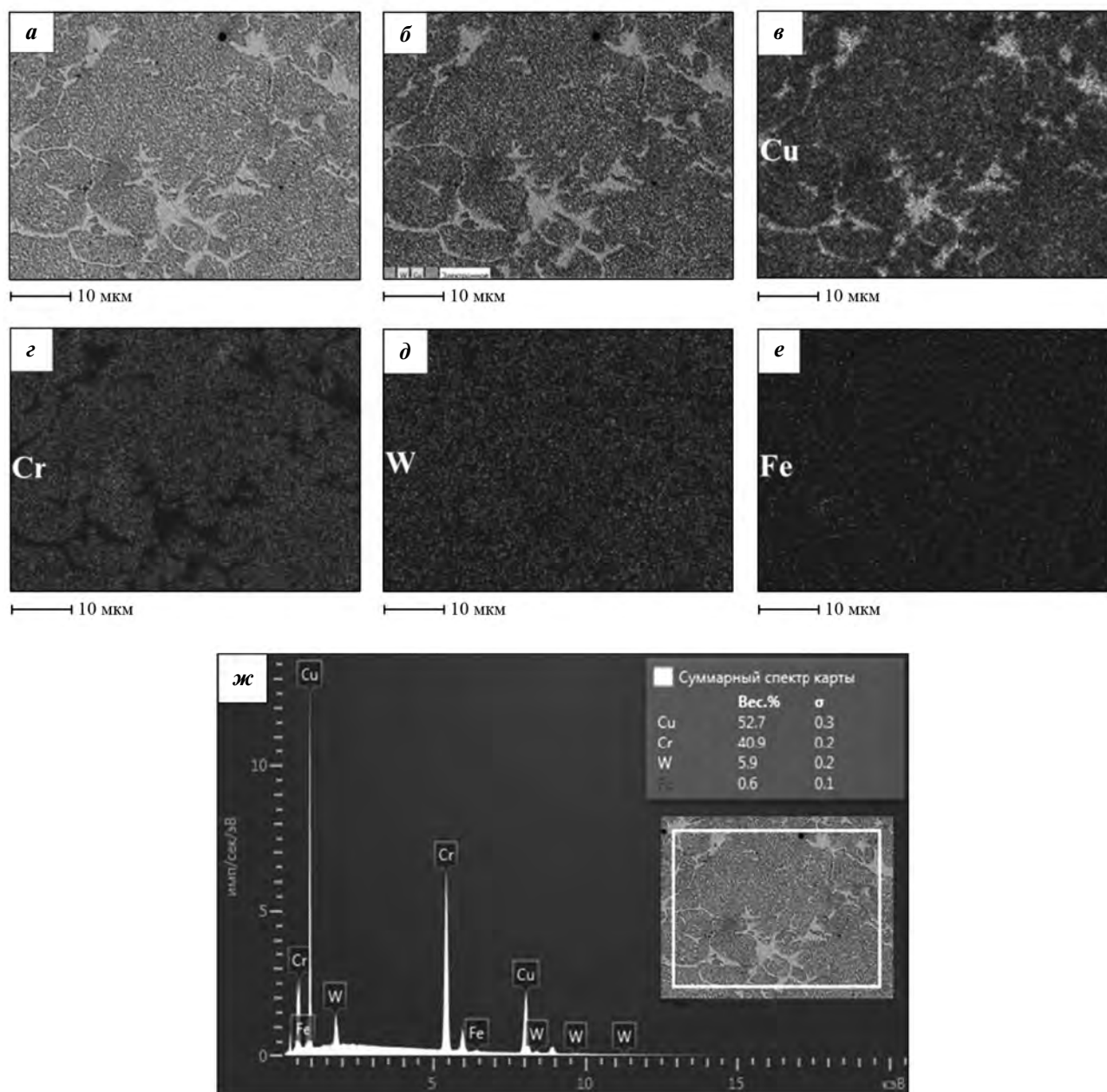


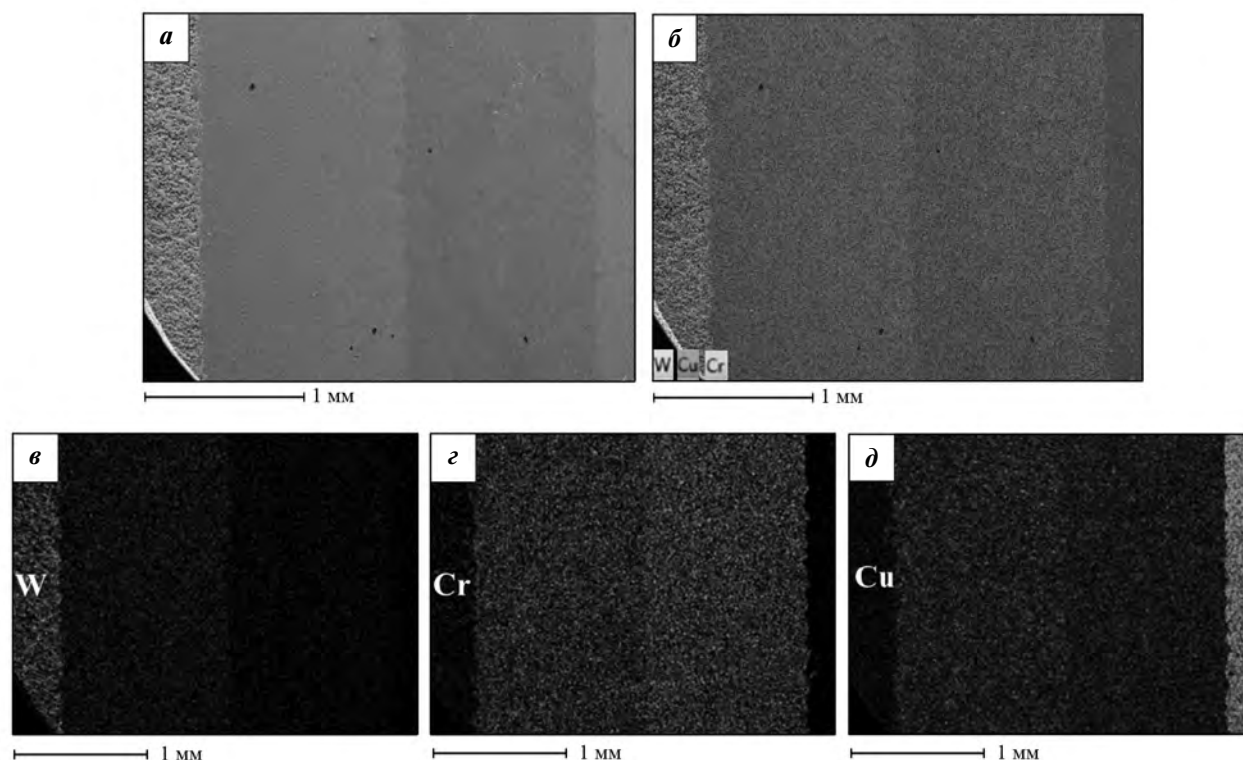
Рис. 4. СЭМ-изображение микроструктуры (а), карты распределения элементов (б–е) и суммарный спектр карты распределения элементов (ж) смеси Cu–Cr–5%W, спеченной при  $t = 800$  °C методом ИПС после 150 мин ВЭМО

рированный градиентный композиционный материал на основе псевдосплава Cu–Cr–W, состоящий из 4 слоев: Cu — [Cu–Cr–5%W (150 мин)] — [Cu–Cr–15%W (150 мин)] — [Cu–Cr–70%W (60 мин)]. Исследования его микроструктуры методами СЭМ (рис. 5, а) с ЭДС (рис. 5, б–д) показали, что исходные компоненты равномерно распределены в каждом слое материала, а размер частиц тугоплавких компонентов (W и Cr) не превышает 100 нм.

С увеличением массовой доли вольфрама в слое материала наблюдается тенденция к уменьшению

размеров зерен W и Cr (рис. 6). Также следует отметить, что переходная зона между слоями материала практически отсутствует.

Твердость по Виккерсу консолидированных материалов Cu–Cr–W, полученных из ВЭМО-порошков (Cu–Cr–15%W, режим ИПС:  $t = 800$  °C,  $\tau = 150$  мин,  $\nu = 694$  об/мин), составила  $HV = 6,5$  ГПа (см. таблицу), что в  $\sim 6$  раз выше, чем у образцов Cu–Cr–W, полученных из порошков без предварительной механической обработки (ИПС при  $t = 800$  °C), у которых  $HV = 1,02$  ГПа.



**Рис. 5.** СЭМ-изображение микроструктуры (а) и карты распределения элементов (б–д) градиентного материала Cu – [Cu–Cr–5%W (150 мин/694 об/мин)] – [Cu–Cr–15%W (150 мин/694 об/мин)] – [Cu–Cr–70%W (60 мин/694 об/мин)], спеченного при  $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Микротвердость и относительная плотность образцов состава Cu–Cr–W**

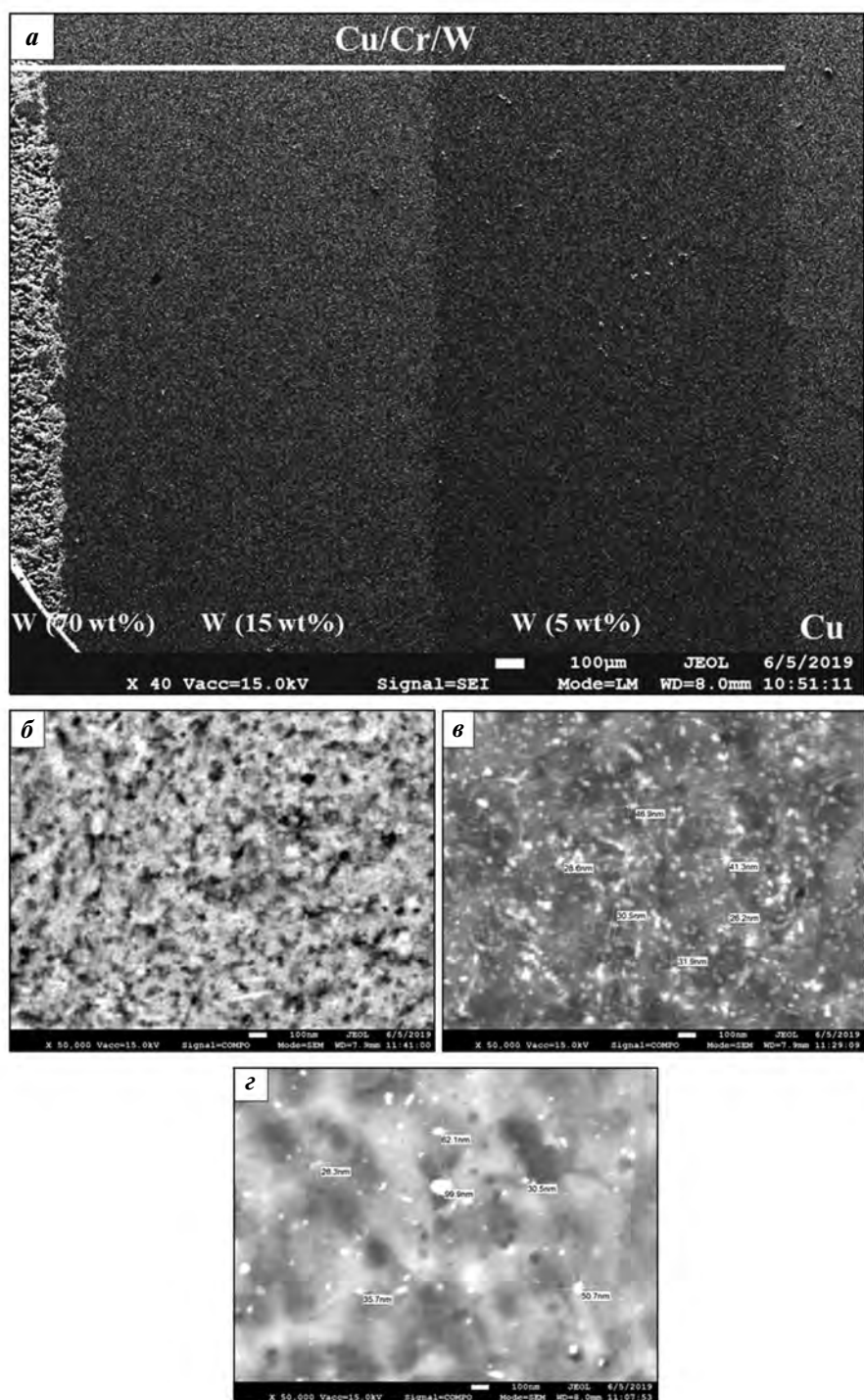
Состав	Режим ИПС			HV, ГПа	$\rho_{\text{отн}}$
	$\tau$ , мин	$\nu$ , об/мин	$t$ , $^{\circ}\text{C}$		
Cu–Cr–70%W	60	694	900	$3,14 \pm 0,27$	0,75
Cu–Cr–70%W	60	694	950	$6,35 \pm 0,12$	0,91
Cu–Cr–70%W	60	694	1000	$9,5 \pm 0,72$	0,82
Cu–Cr–15%W	Исх.	694	800	$1,02 \pm 0,05$	0,62
Cu–Cr–5%W	150	694	800	$5,5 \pm 0,09$	0,79
Cu–Cr–10%W	150	694	800	$5,4 \pm 0,09$	0,79
Cu–Cr–15%W	150	694	800	$6,5 \pm 0,12$	0,91
W				3,43	
Cu				0,369	
Cr				1,06	

Использование ВЭМО перед консолидацией методом ИПС позволило получить материал с относительной плотностью до 0,91 для составов, содержащих 15 и 70 % W.

Температурная зависимость удельного электрического сопротивления ( $R$ ) образцов, спеченных из исходной микрокристаллической порошковой сме-

си и наноструктурированных механокомпозитов Cu–Cr–15%W представлена на рис. 7. Как видно, с ростом температуры происходит линейное увеличение показателя  $R$  для обоих типов образцов. Однако для образцов, спеченных из смеси Cu–Cr–15%W, значения  $R$  примерно в 2 раза больше, чем у микрокристаллических аналогов. Это можно объяснить

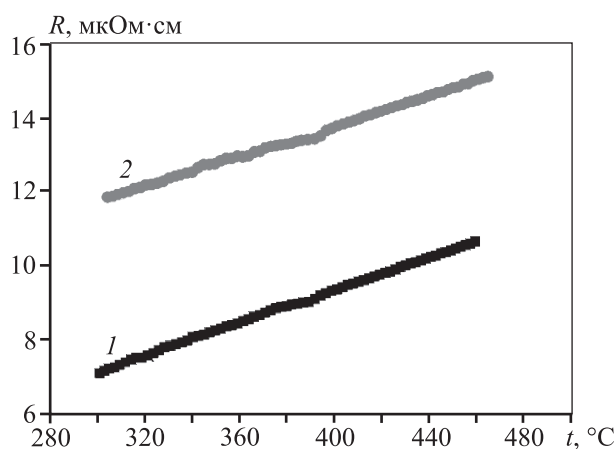




**Рис. 6.** Микрофотографии наноструктурированного градиентного материала Cu – [Cu–Cr–5%W (150 мин/694 об/мин)] – [Cu–Cr–15%W (150 мин/694 об/мин)] – [Cu–Cr–70%W (60 мин/694 об/мин)] (а), спеченного при  $t = 800$  °С методом ИПС, и его слоев: [Cu–Cr–70%W (60 мин/694 об/мин)] (б), [Cu–Cr–15%W (150 мин/694 об/мин)] (в) и [Cu–Cr–5%W (150 мин/694 об/мин)] (з)

тем, что удельное электрическое сопротивление является структурно-чувствительной характеристикой, которая зависит как от микроструктуры, так и от атомно-кристаллической структуры материала.

Большую роль в электрической проводимости играют границы зерен, различного рода дефекты и примеси. Процесс ВЭМО способствует увеличению границ зерен и дефектов в материале. Несмо-



**Рис. 7.** Зависимость удельного электрического сопротивления псевдосплавов Cu—Cr—15%W, полученных методом ИПС из исходной порошковой смеси (1) и механокомпозитов (ВЭМО,  $\tau = 150$  мин) (2), от температуры нагрева

тря на это, удельное электрическое сопротивление полученных наноструктурированных композитов имеет значения, вполне приемлемые для использования в качестве электроконтактных материалов.

Полученные в данной работе результаты показывают перспективность использования сочетания методов кратковременной ВЭМО и последующего ИПС для создания консолидированных нанокристаллических композитов Cu—Cr—W и градиентных материалов на их основе.

## Заключение

Наноструктурированные порошки псевдосплавов из несмешивающихся металлов Cu, Cr и W получены методом непродолжительной (до 150 мин) ВЭМО. Консолидация этих порошков с использованием ИПС позволила получить нанокompозитные материалы с относительной плотностью до 0,91, обладающие высокой твердостью ( $HV \sim 9,5$  ГПа) и приемлемыми значениями электропроводности ( $R \sim 11,8$  мкОм·см) для использования их в качестве материалов для электрических контактов.

Сочетанием методов ВЭМО и ИПС показана возможность получения наноструктурированного градиентного композиционного материала на основе псевдосплавов Cu—Cr—W, содержащего 5—70 мас.% W, в каждом слое которого исходные компоненты распределены равномерно, а размер частиц тугоплавких компонентов (W и Cr) не превышает 100 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-38-00843 мол\_а).

## Литература/References

1. Мышкин Н.К., Кончиц В.В., Браунович М. Электрические контакты. Долгопрудный: Интеллект, 2008. Myshkin N.K., Konchits V.V., Braunovich M. Electrical contacts. Dolgoprudnyy: Intellekt, 2008 (In Russ.).
2. Slade P. The vacuum interrupter contact. *Components, Hybrids, and Manufacturing Technol., IEEE Trans.* 1984. Vol. 7. No. 1. P. 25—32.
3. Аврамов Ю.С., Шляпин А.Д. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: Получение, структура, свойства. М.: МГИУ, 1999. Avramov Yu.S., Shlyapin A.D. New composite materials based on immiscible components: Preparation, structure, properties. Moscow: MGIU, 1999 (In Russ.).
4. Yang Z., Zhang Q., Wang Q., Zhang Ch., Ding B. Vacuum arc characteristics on nanocrystalline Cu—Cr alloys. *Vacuum.* 2006. Vol. 81. P. 545—549.
5. Wei X., Yu D., Sun Z., Yang Z., Song X., Ding B. Arc characteristics and microstructure evolution of W—Cu contacts during the vacuum breakdown. *Vacuum.* 2014. Vol. 107. P. 83—89.
6. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Moskovskikh D.O., Sachkova N.V., Rouvimov S., Mukasyan A.S. Bulk Cu—Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 617. P. 39—46.
7. Patra S., Gouthama, Mondal K. Densification behavior of mechanically milled Cu—8 at% Cr alloy and its mechanical and electrical properties. *Progress in Natural Science: Materials International.* 2014. Vol. 24. Iss. 6. P. 608—622.
8. Rogachev A.S., Kuskov K.V., Moskovskikh D.O., Usenko A.A., Orlov O.A., Shkodich N.F., Alymov M.I., Mukasyan A.S. Влияние механического активирования на тепло- и электропроводность спеченных порошков Cu, Cr и композита Cu/Cr. *Докл. АН.* 2016. Т. 468. No. 5. С. 508—512. Rogachev A.S., Kuskov K.V., Moskovskikh D.O., Usenko A.A., Orlov O.A., Shkodich N.F., Alymov M.I., Mukasyan A.S. Effect of mechanical activation on thermal and electrical conductivity of sintered Cu, Cr, and Cu/Cr composite powders. *Doklady Physics.* 2016. Vol. 61. Iss. 6. P. 257—260.
9. Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Московских Д.О., Кусков К.В., Щукин А.С., Хоменко Н.Ю. Получение нанокристаллических псевдосплавов

- медь/молибден путем сочетания методов механического активирования и искрового плазменного спекания. *Химическая физика*. 2016. Т. 52. No. 12. С. 1—8.
- Shkodich N.F., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Moskovskikh D.O., Kuskov K.V., Schukin A.S., Khomenko N.Yu.* Preparation of copper—molybdenum nanocrystalline pseudoalloys using a combination of mechanical activation and spark plasma sintering. *Tech. Russ. J. Phys. Chem. B*. 2017. Vol. 11. No. 1. P. 173—179.
10. *Rogachev A.S., Kuskov K.V., Shkodich N.F., Moskovskikh D.O., Orlov A.O., Usenko A.A., Karpov A.V., Kovaliev I.D., Mukasyan A.S.* Influence of high-energy ball milling on electrical resistance of Cu and Cu/Cr nanocomposite materials produced by spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 688. P. 468—474.
  11. *Lahiri I., Bhargava S.* Compaction and sintering response of mechanically alloyed Cu—Cr powder. *Powder Technol.* 2009. Vol. 189. No. 3. P. 433—438.
  12. *Fang Q., Kang Z., Gan Y., Long Y.* Microstructures and mechanical properties of spark plasma sintered Cu—Cr composites prepared by mechanical milling and alloying. *Mater. Design*. 2015. Vol. 88. P. 8—15.
  13. *Kumar A., Jayasankar K., Debata M., Mandal A.* Mechanical alloying and properties of immiscible Cu—20 wt.% Mo alloy. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 647. P. 1040—1047.
  14. *Wang D., Dong X., Zhou P., Sun A., Duan B.* The sintering behavior of ultra-fine Mo—Cu composite powders and the sintering properties of the composite compacts. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 42. P. 240—245.
  15. *Zhanlei W., Huiping W., Zhonghua H., Hongyu X., Yifan L.* Dynamic consolidation of W—Cu nano-alloy and Its performance as liner materials. *Rare Met. Mater. Eng.* 2014. Vol. 43. P. 1051—1055.
  16. *Fang Q., Kang Z.* An investigation on morphology and structure of Cu—Cr alloy powders prepared by mechanical milling and alloying. *Powder Technol.* 2015. Vol. 270. Pt. A. P. 104—111.
  17. *Yang X., Zou J., Xiao P., Wang X.* Effects of Zr addition on properties and vacuum arc characteristics of Cu—W alloy. *Vacuum*. 2014. Vol. 106. P. 16—20.
  18. *Wei X., Yu D., Sun Z., Yang Z., Song X., Ding B.* Effect of Ni addition on the dielectric strength and liquid phase separation of Cu—Cr alloys during the vacuum breakdown. *Vacuum*. 2014. Vol. 109. P. 162—165.
  19. *Weichan C., Shuhua L., Xiao Z., Xianhui W., Xiaohong Y.* Effect of Mo addition on microstructure and vacuum arc characteristics of CuCr50 alloy. *Vacuum*. 2011. Vol. 85. P. 943—948.
  20. *Sheibani S., Heshmati-Manesh S., Ataie A.* Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on solubility extension of Cr in Cu by mechanical alloying. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 6828—6834.
  21. *Sauvage X., Jessner P., Vurpillot F., Rippan R.* Nanostructure and properties of a Cu—Cr composite processed by severe plastic deformation. *Scripta Mater.* 2008. Vol. 58. P. 1125—1128.
  22. *Kumar A., Kumar Pradhan S., Jayasankar K., Debata M., Kumar Sharma R., Mandal A.* Structural investigations of nanocrystalline Cu—Cr—Mo alloy prepared by high-energy ball milling. *J. Electr. Mater.* 2017. Vol. 46. Iss. 2. P. 1339—1347.
  23. *Mula S., Panigrahi J., Kang P.C., Koch C.C.* Effect of microwave sintering over vacuum and conventional sintering of Cu based nanocomposites. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 588. P. 710—715.
  24. *Sheibani S., Heshmati-Manesh S., Ataie A., Caballero A., Criado J.M.* Spinodal decomposition and precipitation in Cu—Cr nanocomposite. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 587. P. 670—676.
  25. *Paris S., Gaffet E., Bernard F., Munir Z.A.* Spark plasma synthesis from mechanically activated powders: A versatile route for producing dense nanostructured iron aluminides. *Scripta Mater.* 2004. Vol. 50. P. 691—696.
  26. *Xian-liang Zhou, Ying-hu Dong, Xiao-zhen Hua, Rafi-uddin, Zhi-guoYe.* Effect of Fe on the sintering and thermal properties of Mo—Cu composites. *Mater. Des.* 2010. Vol. 31. P. 1603—1606.