

## ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ МЕЗОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ВКЛЮЧЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ

М. П. Бондарь<sup>1</sup>, М. А. Корчагин<sup>2</sup>, Е. С. Ободовский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, bond@hydro.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск

Сочетанием методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и квазидинамического высокоскоростного прессования получен прочный термостабильный мезокомпозит, содержащий наноразмерные частицы диборида титана —  $TiB_2$ . Использование метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза обеспечило получение упрочняющего компонента мезокомпозита — нанокомпозита с размером частиц  $TiB_2$ , равным  $\approx 100$  нм. Квазидинамический метод изготовления материала, характеризуемый большими деформациями, определил самоорганизацию микроструктуры мезокомпозита при сохранении размера упрочняющих частиц  $TiB_2$  в структуре включений. Механические свойства мезокомпозита существенно превосходят свойства матрицы композитов.

Ключевые слова: квазидинамическое прессование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, композит, микроструктура, деформация, прочность.

Создание материалов с высокими физико-механическими свойствами — одна из фундаментальных задач физического материаловедения. Использование для этой цели высокоэнергетических методов определено их преимуществами, заключающимися как в создании высоких напряжений, так и в кратковременности их воздействия. При высокоэнергетическом воздействии на вещество инициируются процессы, которые практически невозможно получить другими методами. Высокоэнергетическое механическое воздействие обеспечивает как высокие напряжения, так и большие скорости нагружения, но вызывает неоднозначный отклик материала. В работе [1] показано, что в условиях высоких скоростей нагружения механизм деформации может изменяться. При этом материал может приобретать свойства, характерные для нанокристаллического состояния при размере зерна на два порядка больше, чем в условиях статической деформации.

В настоящей работе преимущества высокоэнергетических воздействий были использованы для получения нового мезокомпозитного материала методом квазидинамического компактирования смеси порошков, осно-

вой которых является внутренне окисленная медь (ВОМ,  $Cu$  — 3.5 об. %  $Al_2O_3$ ) или чистая медь, а материал включений представляет собой нанокомпозит, содержащий упрочняющую фазу в форме наноразмерных частиц диборида титана. Новый материал по физико-механическим свойствам должен превосходить внутренне окисленные медные сплавы, отличающиеся высокой жаропрочностью и имеющие тепло- и электропроводность, равную 95 ÷ 97 % от соответствующих свойств чистой меди. Именно эти свойства внутренне окисленных сплавов позволяют использовать их в качестве электроконтактов, электродов для электросварки легких (алюминиевых) сплавов, а также в качестве вставок в соплах аэродинамических труб [2]. Однако свойства внутренне окисленных сплавов ограничены процессами формирования их структуры [3]. Они также практически не изменяют своих свойств при деформационном упрочнении. Перечисленные особенности сплавов ВОМ определили цель работы — исследование способов повышения их свойств методами, используемыми для формирования композитных материалов. При этом, чтобы расширить сферу применения композита, предполагалось в качестве основы материала использовать также чистую медь.

Проблемам получения композитных материалов с металлическими матрицами, содер-

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект № 13.6) и интеграционных проектов СО РАН № 1 и 115.



Рис. 1. Схема получения порошкового нанокompозита

жащими в качестве упрочняющей фазы наноразмерные частицы, уделяется особое внимание. Существует несколько подходов к получению таких композитов. Наиболее простой из них сводится к смешиванию готовых компонентов — металла и материала упрочняющей фазы. Но при этом возникает проблема их равномерного распределения в матрице, например, в случае введения частиц упрочняющей фазы в расплавленную металлическую матрицу. Кроме того, применение для этих целей наноразмерных порошков вообще невозможно из-за метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Уменьшение размеров частиц до нанометровых значений приводит к увеличению их химической активности и усилению тенденции к коагуляции.

Более перспективен метод получения таких материалов путем высокоэнергетического синтеза частиц упрочняющей фазы в самих матрицах [4]. Его преимущества заключаются в преодолении проблемы введения наноразмерных частиц упрочняющей фазы в матрицу, в возможности управления в известных пределах реакцией синтеза этой фазы, а также в получении квазиоднородной микроструктуры композита в целом. Помимо пространственного разделения реагентов и продуктов реакции, металлическая матрица участвует в процессах отвода тепла, что особенно важно для сильноэзотермических реакций. Введение металла-разбавителя в реакцию снижает температуру, развивающуюся в процессе реакции, и изменяет условия кристаллизации продукта. Если упрочняющая фаза образуется со значительным выделением тепла и содержится в исходном образце в достаточном количестве, появляется возможность получать композиционный материал в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Известны многочисленные примеры получения композитов «металлическая матрица — керамические частицы» этим методом [5–7].

В работе [8] предложен высокоэнергети-

ческий метод получения композитов системы  $\text{Cu-TiB}_2$ , содержащих наноразмерные частицы упрочняющей фазы. Интерес к композиционному материалу, включающему диборид титана  $\text{TiB}_2$ , обусловлен уникальным сочетанием его свойств: обладая высокими значениями температуры плавления (от 3 123 К), твердости и износостойкости ( $H_V = 33\,700 \pm 600$  МПа), диборид титана является тепло- и электропроводящей керамикой. Эти свойства определили его использование для дополнительного легирования ВМ.

В настоящей работе были использованы основы метода, разработанного в [8]. Схема получения нанокompозита системы  $\text{Cu-TiB}_2$  представлена на рис. 1. Нанокompозит изготавливался из смеси порошков титана, меди и бора методом, последовательно включающим кратковременную предварительную механическую активацию смеси порошковых реагентов в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и дополнительную механическую активацию продуктов СВС. В результате интенсивной пластической деформации реакционных смесей, развивающейся в процессе механоактивации, образуются агло-

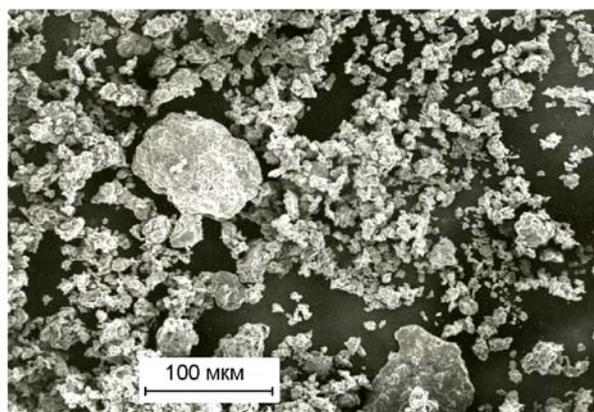
Рис. 2. Агломераты материала включений состава 40%  $\text{TiB}_2$  + 60%  $\text{Cu}$



Рис. 3. Схема прессыования

мераты размером  $5 \div 100$  мкм (рис. 2) состава  $40\% \text{TiB}_2 + 60\% \text{Cu}$ . Диборид титана присутствует в агломератах в форме наноразмерных частиц. Весьма существенен тот факт, что в результате СВС в предварительно механоактивированных смесях получают частицы  $\text{TiB}_2$  размером  $\approx 100$  нм, чего трудно добиться другими способами.

Для изготовления конечного механолегированного материала полученный нанокompозит разбавляется основой материала. В качестве основы в работе, наряду с ВОМ, использовалась электролитическая медь ПМС-1. Количество нанокompозита брали из расчета содержания в нем диборида титана. Были приготовлены заготовки из порошков ВОМ —  $5\%$  ( $9.7$  об.%)  $\text{TiB}_2$  и медь ПМС-1 —  $10\%$  ( $18$  об.%)  $\text{TiB}_2$ . Разбавление продуктов СВС материалом-основой проводилось в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице одновременно с их механической активацией. Конечный механолегированный материал контролировался с помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Механолегированные порошки обоих сплавов подвергались прессыованию. Для получения микроструктурных структур в целом объеме компактов и сохранения микроструктуры исходного материала использовали квазидинамический метод компактирования. Применение этого метода для создания мезокompозита основано результатами наших работ [9, 10], в которых было установлено, что при больших высокоскоростных деформациях происходит фрагментация микроструктуры, уменьшается размер зерен и, кроме того, механизмы деформации, характерные для нанокристаллического состояния материала, обнаруживаются при существенно больших размерах зерен ( $5 \div 50$  мкм), чем их пороговое значение, опре-

деленное для статических условий деформирования ( $10 \div 200$  нм) [1].

Схема используемого в работе метода квазидинамического прессыования представлена на рис. 3. Порошки имели малую насыпную плотность. Это определило разделение процесса прессыования на два этапа. На первом изготавливались брикеты подпрессовкой порошка при давлении  $200$  МПа до плотности  $0.65 \div 0.80$  от плотности монолита. Полученные брикеты хотя и имели высокую плотность, характеризовались отсутствием металлических связей между частицами. На втором этапе для получения плотного материала брикеты и штамп перед допрессовкой подвергались горячей обработке. Перед выдавливанием прутков плотные брикеты нагревали в индукторе ТПЧТ-120 (частота тока  $2.5$  кГц) до температуры  $1020 \div 1040$  °C за время  $60 \div 120$  с в зависимости от их размеров. Высокая плотность брикета и малое время нагрева исключали окисление внутренних слоев при проведении процесса без защитной среды. На поверхности брикета образовывалась тонкая пленка оксидов, которая легко удалялась. При продавливании прутка начальное давление составляло  $70$  МПа, скорость деформации —  $\dot{\epsilon} \approx 0.5 \text{ с}^{-1}$  (квазидинамический режим). Оптимальный коэффициент вытяжки (отношение площади поперечного сечения выдавливаемого прутка к площади поперечного сечения брикета) равнялся  $\approx 9$ . Суммарное значение деформации  $\epsilon$  ( $> 3000\%$ ) попадало в интервал величин  $\epsilon$ , определяющих максимальную фрагментацию структуры металлов при высокоскоростном деформировании [10]. При таких условиях прессыование металлической связи обеспечивалось как за счет совместной деформации приграничных зон контакта, так и за счет диффузии. Вклад диффузии в образование связи определялся активированным состоянием поверхностей прес-

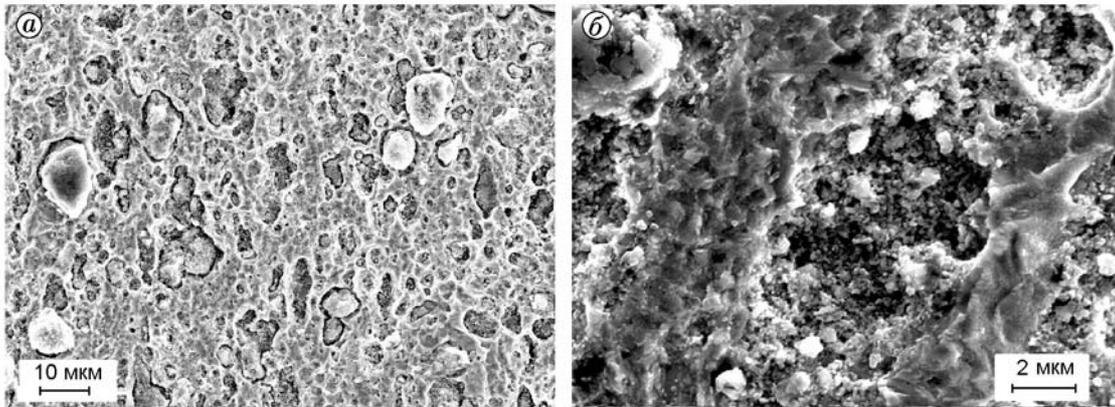


Рис. 4. Микроструктура МК:

*a* — общий вид, *б* — микроструктура включения

суемой фракции и высокой температурой процесса. Большая объемная деформация обусловила развитие процесса фрагментации структуры в полученном материале. Используемый метод прессования позволял получить прутки плотностью  $>98\%$  от плотности монолита. Выбранные параметры деформации соответствовали  $\varepsilon > 3000\%$ ,  $\dot{\varepsilon} \approx 0.5 \text{ с}^{-1}$ . Значение  $\varepsilon$  определялось по соотношению  $\varepsilon/(1+\varepsilon) = (F_0 - F)/F_0$ , где  $F_0$  — площадь брикета,  $F$  — площадь сечения выдавленного прутка.

Полученный материал представляет собой мезокомпозит, состоящий из основы материала (внутренне окисленной меди или чистой меди) и включений (нанокомпозита) (рис. 4, *a*), для которых основа материала является каркасом. Включения в форме агломератов, представляющие собой частицы материала, используемого для механолегирования, имеют средний размер  $5 \div 100 \text{ мкм}$ .

В процессе получения прутков за счет больших деформаций происходит фрагментация микроструктуры с ее самоорганизацией. Нижняя граница размера зерен материала основы и агломератов уменьшается до единиц микрометров (см. рис. 4). Форма и размеры агломератов различны, их распределение в материале матрицы хаотично (см. рис. 4, *a*). По характеру строения микроструктуры и размеру включений, соизмеримому с размером зерен основы, конечный материал определен как мезоструктурный композит (МК).

На рис. 4, *б* представлена микроструктура матрицы-основы МК и включений-агломератов, полученная с помощью сканиру-

ющего электронного микроскопа. Основа МК состоит из фрагментов размером  $\approx 1 \div 3 \text{ мкм}$ , созданных в результате больших деформаций. Основной объем включений занят частицами  $\text{TiB}_2$ , размер которых, измеренный для большого числа образцов, не превосходит  $100 \text{ нм}$  и соответствует исходному после СВС. Следует отметить, что размер частиц  $\text{TiB}_2$  не изменился и после отжига образцов при  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $10 \text{ ч}$ .

Частицы диборида титана не связаны с медью, составляющей  $60\%$  материала включения. На рис. 4, *б* видно, что медь частично вытравилась из объема включений. Об отсутствии связи частиц  $\text{TiB}_2$  с медью можно судить по форме сдвигов в матричной основе на границах включений (рис. 4, *б*). Об этом также свиде-

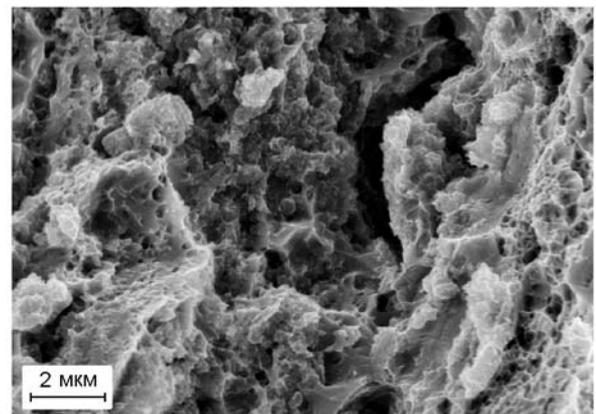


Рис. 5. Фрактография разорванных прутков мезокомпозита

Материал	$\overline{H_V}$	
	исходное	после отжига
ВОМ, 5 % TiB <sub>2</sub>	196	197
Медь, 10 % TiB <sub>2</sub>	190	180
Медь	45 ÷ 50	45 ÷ 50
ВОМ	125	130

тельствуется фрактография разорванных прутков МК (рис. 5). На рис. 5 видно, что вязкое разрушение определено материалом матрицы.

Проведено исследование механических свойств полученного МК. В таблице представлены средние значения микротвердости ( $\overline{H_V}$ ) образцов МК с различной основой и образцов основы (меди и ВОМ) в их исходном состоянии и после отжига при  $T = 950^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Видно, что микротвердости образцов МК из ВОМ с 5 % TiB<sub>2</sub> и из чистой меди с 10 % TiB<sub>2</sub> практически одинаковы.

Следует отметить высокую термостабильность МК. Некоторое понижение после отжига микротвердости образцов с чисто медной матрицей находится в пределах разброса ее измеренных значений. На высокую термостабильность МК указывает также сохранение размера частиц TiB<sub>2</sub> в пределах 100 нм после нагрева до  $T = 1040^\circ\text{C}$  при прессовании и после отжига в течение 10 ч при  $T = 950^\circ\text{C}$ .

Образцы полученных мезокомпозигов, а также образцы ВОМ были испытаны на сжатие, результаты опытов приведены на рис. 6. В целом механические свойства МК существенно превосходят свойства материалов матрицы композитов: микротвердость возросла в 1.6 раза для МК с основой из ВОМ и в 4 раза — с основой из меди. Результаты проведенных испытаний на прочность при сжатии образцов МК с основой из ВОМ ( $\sigma_b = 850$  МПа) и меди ( $\sigma_b = 670$  МПа), а также образцов из ВОМ ( $\sigma_b = 380$  МПа) существенно различаются. Прочность на сжатие МК с основой из ВОМ в два раза выше прочности ВОМ.

Особо следует отметить прочность на сжатие МК с основой из чистой меди, которая больше прочности ВОМ в 1.6 раза и отличается от прочности МК с основой из ВОМ на 100 МПа. Деформация до разрушения МК с используемыми основами превосходит деформацию до разрушения ВОМ более чем в 4 раза.

Наряду с высокой прочностью, обнаруже-

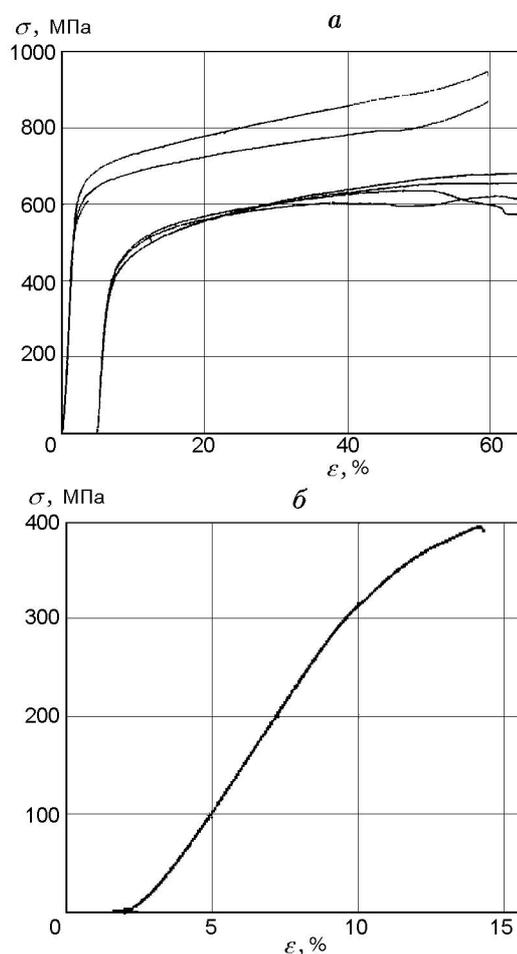


Рис. 6. Результаты испытаний на сжатие: *a* — МК с основой из меди (нижние линии) и ВОМ (верхние), *б* — ВОМ

на высокая пластичность МК, обусловленная отсутствием физической связи между компонентами материала включений — медью и частицами TiB<sub>2</sub>. За счет подвижности наночастиц при нагружении существенно ускоряется релаксация напряжений в матрице-основе и повышается сопротивление разрушению. Необходимо также отметить высокую термостабильность МК с основой из чистой меди.

Исходя из того, что наиболее ценное качество ВОМ, помимо жаропрочности, заключается в высокой тепло- и электропроводности, целесообразно было определить электросопротивление  $R$  полученных материалов. Его измеряли 4-зондовым методом с использованием измерителя иммитанса Е7-20. Все испытанные образцы имели форму цилиндров диаметром и высотой 8 мм. Средние значения электросопро-

тивления образцов ВОМ составили 25.68 Ом, образцов МК с основой из ВОМ — 26.72 Ом, а с основой из меди — 27.74 Ом. Видно, что электросопротивление МК с основой из ВОМ (5 %  $TiB_2$ ) на 2 ÷ 4 % выше электросопротивления ВОМ, а у сплава с основой из меди (10 %  $TiB_2$ ) оно выше на 8 %.

Прочностные характеристики и электросопротивление МК с основой из чистой меди незначительно отличаются от свойств МК с основой из ВОМ. Это делает перспективным замену ВОМ в узлах электроустановок более технологичным МК с основой из чистой меди.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сочетание высокоэнергетических методов: самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и высокоскоростного высокотемпературного прессования (квазидинамического) — позволило получить прочный термостабильный мезокомпозит.

Мезокомпозит состоит из металлической основы, матрицы-каркаса, заполненного включениями размером 5 ÷ 10 мкм, представляющими нанокompозит, содержащий наноразмерные частицы  $TiB_2$ .

Нанокompозит состава 40 %  $TiB_2$  + 60 % Cu получен оптимальным способом, включающим кратковременную предварительную механическую активацию смеси порошковых реагентов в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице, последующий СВЧ и дополнительную механоактивацию продуктов СВЧ.

Квазидинамический метод изготовления материала, характеризуемый большими деформациями, определил самоорганизацию микроструктуры мезокомпозита при сохранении размера упрочняющих частиц  $TiB_2$  в структуре включений.

Механические свойства мезокомпозита существенно превосходят свойства матрицы композитов. Показано, что прочность мезокомпозита в 2 раза выше прочности ВОМ при деформации до разрушения большей, чем в 4 раза.

Электросопротивление мезокомпозита с основой из ВОМ (6 ÷ 9.7 об. % наночастиц  $TiB_2$ ) на 2 ÷ 4 % выше электросопротивления ВОМ, а у сплава с основой из меди (18 об. % наночастиц  $TiB_2$ ) выше на 8 %.

Прочностные характеристики и электросопротивление мезокомпозита с основой из чистой меди незначительно отличаются от

свойств мезокомпозита с основой из ВОМ, что свидетельствует об эффективности замены ВОМ в узлах электроустановок мезокомпозитом с основой из чистой меди.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бондарь М. П. Влияние размера зерен на свойства материалов при динамическом деформировании // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 133–138.
2. Бондарь М. П., Ободовский Е. С., Рычков В. Н., Топчийн М. Е. Особенности поведения дисперсно-упрочненной меди при импульсных высокотемпературных и силовых циклических нагружениях // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 4. — С. 140–143.
3. Бондарь М. П., Губарева Н. В., Тесленко Т. С. Формирование структуры зоны внутреннего окисления в сплавах на медной основе // Изв. вузов. Физика. — 1975. — № 5.
4. Kaczmar J. W., Pietrzak K., Wlosinski W. The production and application of metal matrix composite materials // J. Mater. Sci. Process. Technol. — 2000. — V. 106. — P. 58–67.
5. Tu J. P., Wang N. Y., Yang Y. Z., Qi W. X., Liu F., Zhang X. B., Lu H. M., Liu M. S. Preparation and properties of  $TiB_2$  nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing // Mater. Lett. — 2002. — V. 52. — P. 448–452.
6. Jiang W. H., Fei J., Han X. L. Synthesis of titanium and tungsten carbides in iron matrixes // J. Mater. Sci. Lett. — 2001. — V. 20. — P. 283–284.
7. Fu Z. Y., Wang H., Wang W. M., Yuan R. Z. Composites fabricated by self-propagating high-temperature synthesis // J. Mater. Proc. Technol. — 2003. — V. 137. — P. 30–34.
8. Дудина Д. В., Ломовский О. И., Корчагин М. А. и др. Применение методов механической обработки для in situ синтеза  $TiB_2$ —Cu нанокompозита // Тр. VI всерос. (международ.) конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». — М.: МИФИ, 2002. — С. 145–148.
9. Бондарь М. П., Тесленко Т. С. Влияние степени дефектности исходного материала на деформационную структуру, формируемую при взрывном коллапсе полых толстостенных цилиндров // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 6. — С. 108–120.
10. Бондарь М. П. Особенности формирования структуры при больших высокоскоростных деформациях // Физ. мезомеханика. — 1998. — № 1. — С. 37–54.