

ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ МЕЗОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ВКЛЮЧЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ

М. П. Бондарь¹, М. А. Корчагин², Е. С. Ободовский¹

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

²Институт 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 ≈ 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.

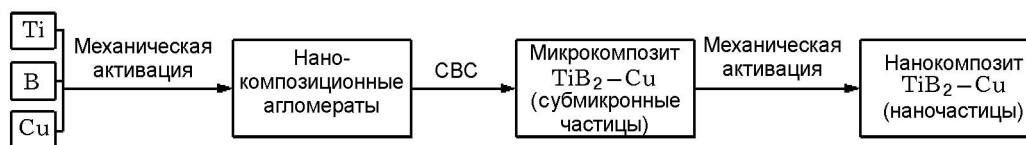


Рис. 1. Схема получения порошкового наноккомпозита

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 Cu-TiB_2 , содержащих наноразмерные частицы упрочняющей фазы. Интерес к композиционному материалу, включающему диборид титана 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 ВОМ.

В настоящей работе были использованы основы метода, разработанного в [8]. Схема получения наноккомпозита системы Cu-TiB_2 представлена на рис. 1. Наноккомпозит 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-

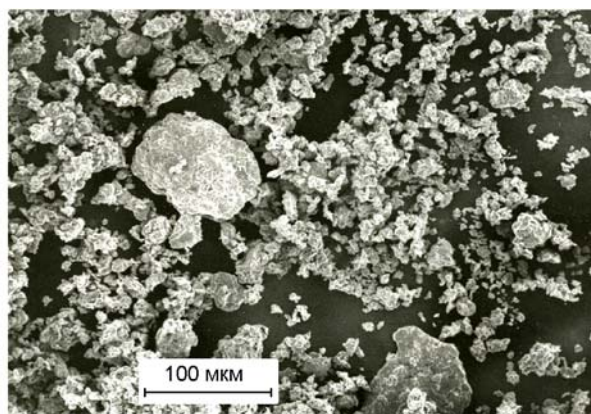
Рис. 2. Агломераты материала включений состава 40% TiB_2 + 60% Cu



Рис. 3. Схема прессования

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 TiB_2 размером ≈ 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.%) TiB_2 и медь ПМС-1 — 10% (18 об.%) 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 прессованию. 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 прессования представлена на рис. 3. Порошки имели малую насыпную плотность. Это определило разделение процесса прессования 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 ≈ 9 . Суммарное значение деформации ϵ ($> 3000\%$) попадало в интервал величин ϵ , определяющих максимальную фрагментацию структуры металлов при высокоскоростном деформировании [10]. При таких условиях прессования образование 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-

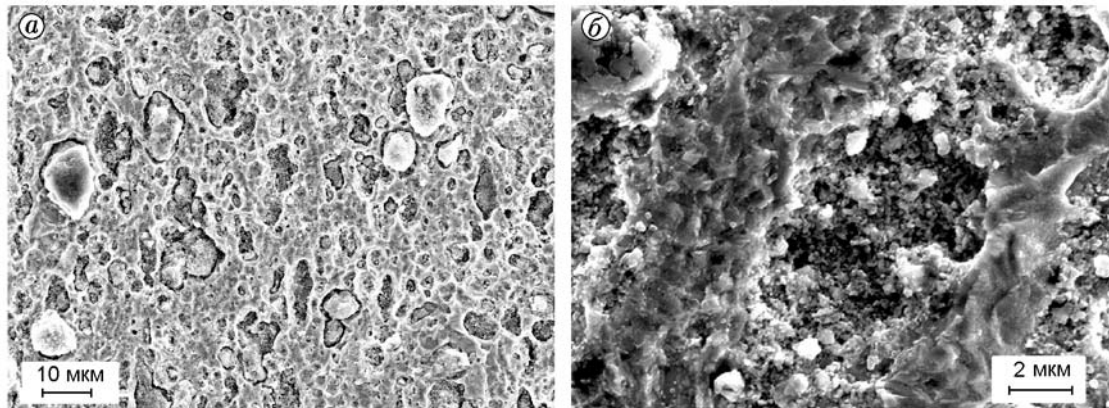


Рис. 4. Микроструктура МК:

a — общий вид, *b* — 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 ε 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, *b* 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 TiB_2 , размер которых, измеренный для большого числа образцов, не превосходит 100 нм и соответствует исходному после СВС. Следует отметить, что размер частиц TiB_2 не изменился и после отжига образцов при $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч .

Частицы диборида титана не связаны с медью, составляющей 60% материала включения. На рис. 4, *b* видно, что медь частично вытравилась из объема включений. Об отсутствии связи частиц TiB_2 с медью можно судить по форме сдвигов в матричной основе на границах включений (рис. 4, *b*). Об этом также свиде-

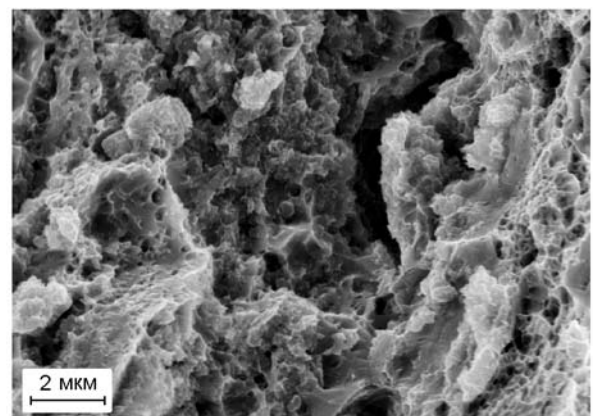


Рис. 5. Фрактография разорванных прутков мезокомпозита

Материал	$\overline{H_V}$	
	исходное	после отжига
ВОМ, 5 % TiB ₂	196	197
Медь, 10 % TiB ₂	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 % TiB₂ и из чистой меди с 10 % TiB₂ 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 TiB₂ 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-

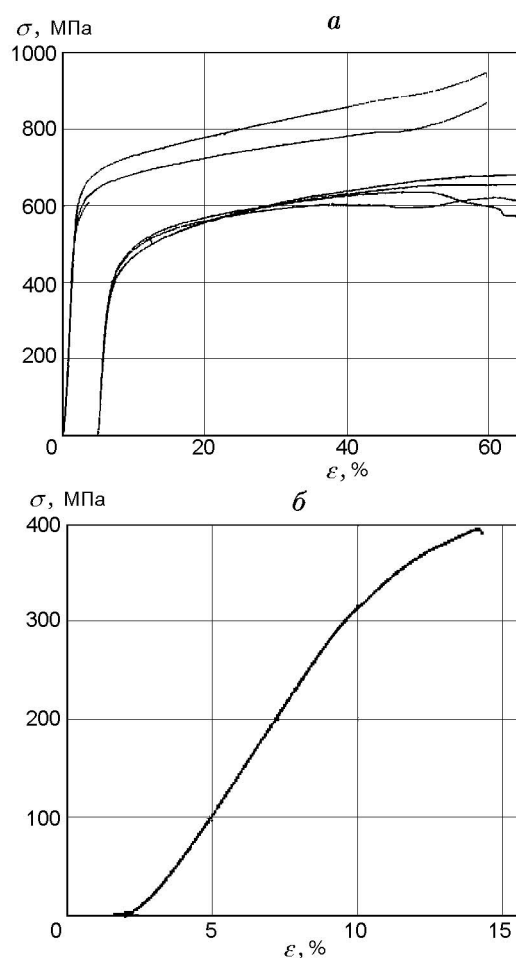


Рис. 6. Результаты испытаний на сжатие: *a* — МК с основой из меди (нижние линии) и ВОМ (верхние), *б* — ВОМ

на высокая пластичность МК, обусловленная отсутствием физической связи между компонентами материала включений — медью и частицами TiB₂. 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.