

Структура и свойства медных и медно-никелевых композитов, спеченных в плазме электроискрового разряда и дисперсно-упрочненных частицами TiB_2

И. В. Степанова, С. В. Панин, М. А. Корчагин

Получены порошковые нанокompозиты Cu – TiB_2 , Cu – Ni – TiB_2 с использованием механической активации (МА) в планетарной шаровой мельнице и последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для компактирования порошковых нанокompозитов был использован метод спекания в плазме электроискрового разряда (Spark Plasma Sintering – SPS). Изучены структура и механические свойства спечённых нанокompозитов при сжатии.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), порошковый нанокompозит, спекание в плазме электроискрового разряда, механическая активация.

Synthesis of nanocomposites in Cu – TiB_2 , Cu – Ni – TiB_2 systems was developed using a combination of high-energy ball milling and self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Spark plasma sintering method was used for compacting of powder nanocomposites. Structure and mechanical properties of sintered nanocomposites under compression were investigated.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), powder nanocomposite, spark plasma sintering (SPS), mechanical activation.

Введение

В последнее время композиты с металлической матрицей, содержащие мелкодисперсный диборид титана, привлекают значительный интерес благодаря его уникальным свойствам: высокой температуре плавления, твердости и существенным тепло- и электропроводности [1].

Методы МА эффективны для получения композиционных порошков с равномерной микроструктурой, дисперсными включениями и улучшенной спекаемостью [2]. В процессе механической обработки в материале создается высокая концентрация межфазных границ и неравновесных дефектов, что приводит к формированию композитов особого типа.

В работе исследовали механические свойства композитов Cu – TiB_2 , Cu – Ni – TiB_2 , полученных трехстадийным способом [3 – 5], включающим: 1) предварительную МА смесей элементарных порошков в планетарной мельнице, 2) СВС-реакцию, инициируемую в активированной смеси (размер

частиц TiB_2 составляет 80 – 100 нм) и 3) повторную механическую обработку продукта СВС-реакции в планетарной шаровой мельнице. Предварительная МА смесей (стадия 1) способствует смешиванию порошков-реагентов и снижению температуры в волне СВС-процесса, что создает благоприятные условия для формирования субмикронных частиц в продукте. Механическая активация продукта СВС-реакции (стадия 3) приводит к уменьшению размера частиц керамической фазы до нанометрового масштаба, а также создает высокую концентрацию неравновесных дефектов в металлической матрице, что повышает активность композита при спекании. Кроме того, эта дополнительная активация может использоваться для получения составов с повышенным содержанием матрицы, получение которых невозможно непосредственным СВС в матрице, а также для введения функциональных добавок в конечный продукт [5]. В частности, именно этим методом проводили разбавление исходного СВС-продукта, содержащего 60 масс.% Cu, до 90 – 95%.

Материал и методика исследований

Для приготовления исходных смесей использовали порошки титана (99,5%, ПТОМ), меди (99,7%, ПМС-1) и аморфного бора (97%, В 94, марки "А"). МА исходных порошковых смесей и продуктов СВС проводили в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице АГО-2 [6]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы составлял 160 см³, диаметр шаров — 8 мм, масса шаров в каждом барабане — 200 г, масса образца — 10 г, центробежное ускорение шаров — 400 м·с⁻² (40 г). Для предотвращения окисления МА проводили в защитной атмосфере аргона, сжигание образцов — в проточном СВС-реакторе объемом 6 л. Перед иницированием СВС реактор с образцом продували аргоном. Во время СВС и до полного остывания продуктов горения в реактор постоянно подавали аргон со скоростью 9,5 л/мин. Иницирование горения осуществляли с помощью состава (Ti + 2B) + 35 масс.% Ni. Поджигание этого запального состава осуществляли нихромовой спиралью, нагреваемой электрическим током.

Использованный в работе для компактирования нанокompозитов на основе диборида титана в медно-никелевой матрице метод SPS представляет собой модификацию спекания электрическим током под давлением. Особенностью данного метода является пропускание постоянного тока в режиме "включение – выключение". Кратковременное пропускание тока по образцу приводит к возникновению электрических разрядов в точках контактов между частицами, вследствие чего возникают локальные области высоких температур, в которых ускоряются диффузионные процессы. При многократном повторении процесса высокотемпературные области электрического разряда перемещаются по образцу, обеспечивая равномерность спекания по всему объему [7, 8]. Спекание в пресс-форме под давлением дает более высокие плотность и механические свойства спеченного материала по сравнению со свободным спеканием.

При пропускании тока через компактируемый образец на контактах между частицами порошка происходит разрушение оксидных пленок, что способствует более эффективному спеканию частиц порошка. Интенсификация спекания за счет действия импульсного тока позволяет снизить продолжительность спекания до нескольких минут. Возможность реализации больших скоростей нагрева позволяет уменьшить общее время нахождения материала при повышенных температурах.

Из спеченных брикетов методом электроискровой резки были вырезаны образцы в форме

параллелепипеда размерами 4 × 2,3 × 2,3 мм³. Механические испытания образцов в условиях одноосного статического сжатия проводили на испытательных машинах Schenck-Sinus-100, а также Instron 5582. Изучение характера пластической деформации разрушения на мезомасштабном уровне спеченных нанокompозитов проводили с помощью оптико-телевизионного измерительного комплекса TOMSC. Для оценки прочностных свойств был проведен анализ микротвердости. Микроструктуру исследовали на металлографических картинах образцов, подвергнутых химическому травлению с использованием раствора 100 мл H₂O + 25 г (NH₄)₂S₂O₈. Регистрацию оптических изображений микроструктуры композитов проводили с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axiovert 25 CA. Для фрактографических исследований использовали растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 50. Химический анализ поверхности разрушения выполняли методом дисперсионно-энергетической рентгеновской спектроскопии на установке OXFORD Instruments. Качественный и количественный элементный анализ был проведен с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Thermo Electron Corporation iCAP630 Duo, рентгеноструктурный анализ образцов — с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000.

Результаты и обсуждение

В отличие от составов, богатых диборидом титана (содержащих более 50 об.% TiB₂), в которых при SPS-спекании наблюдали образование наноструктурного каркаса [9], в составах с низким содержанием наночастиц-включений не удается сохранить их дисперсность. По-видимому, в этом случае увеличение размера частиц диборида титана до 1 – 3 мкм (рис. 1а) обусловлено образованием большего количества жидкой фазы в процессе спекания и интенсификацией диффузионных процессов.

Ранее в работе [4] было показано, что добавление никеля к композитам Cu – TiB₂ приводит к увеличению плотности и твердости компактов вследствие увеличения смачиваемости компонентов в системе. В данной работе были получены составы с матрицей Cu – Ni с различным содержанием этих металлов и исследованы свойства компактных материалов.

В компактах состава Cu/Ni (80/20 ат.%) – 10 масс.% TiB₂ рост частиц диборида титана проявлялся в меньшей степени по сравнению с компактами Cu – 10 масс.% TiB₂ вследствие более высоких значений температуры плавления матрицы. Более

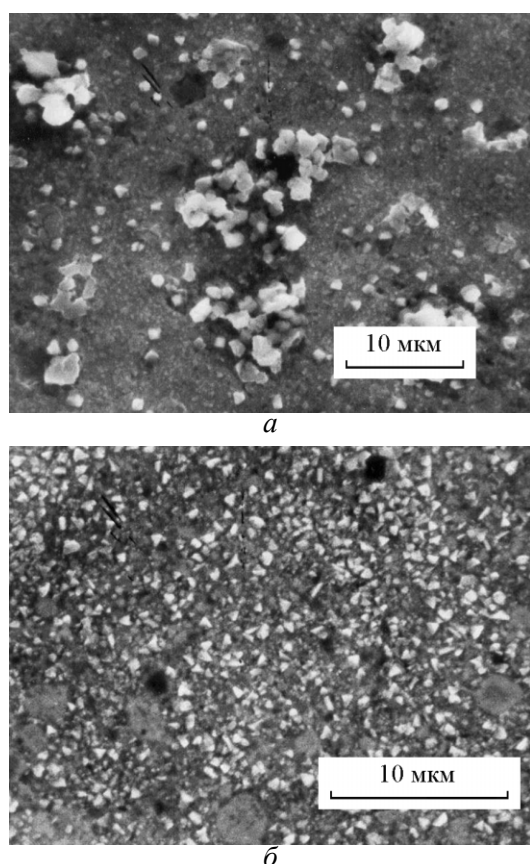


Рис. 1. РЭМ-изображения микроstructures SPS-компактов: *a* – Cu – 10 масс.% TiB₂; *б* – Cu/Ni (80/20 ат. %) – 10 масс.% TiB₂.

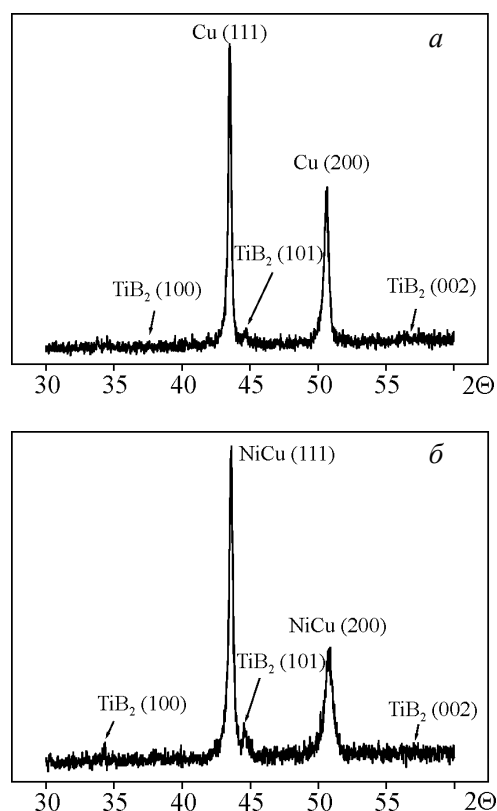


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм (CoK_α-излучение) образцов: *a* – Cu – 10 масс.% TiB₂; *б* – Cu/Ni (80/20 ат.%) – 10 масс.% TiB₂.

того, на рис. 1б отчетливо видно, что их распределение является весьма однородным.

Данные рентгеноструктурного анализа образцов после SPS представлены на рис. 2. Наряду с основными рефлексами меди в образце Cu – 10 масс.% TiB₂ на рентгенограмме присутствуют более слабые, едва различимые рефлексы диборида титана (рис. 2а). На рентгенограмме образца состава Cu/Ni (80/20 ат. %) – 10 масс.% TiB₂ наблюдается образование фазы Ni_{0,2}Cu_{0,8} (концентрация элементов полученной фазы NiCu рассчитана по правилу Вегарда) и также более слабые рефлексы TiB₂ (рис. 2б).

Таблица 1

Данные рентгеноструктурного анализа				
Образец	Фазы	Параметр решетки, Å	ОКР, нм	$\Delta d/d \times 10^{-3}$
Cu – 10 масс.% TiB ₂	Cu	<i>a</i> : 3,6193	37	1,2
	TiB ₂	<i>a</i> : 3,0989	50	2,6
		<i>c</i> : 3,1284		
Cu/Ni (80/20 ат.%) – 10 масс.% TiB ₂	Ni _{0,2} Cu _{0,8}	<i>a</i> : 3,5971	31,6	2,5
	TiB ₂	<i>a</i> : 3,0989	15	2,0
		<i>c</i> : 3,1284		

В табл. 1 представлены численные данные проведенного рентгеноструктурного анализа образцов. Более мелкодисперсная структура с равномерным распределением частиц упрочняющей фазы в медно-никелевой матрице (рис. 1б) подтверждается размерами областей когерентного рассеяния (ОКР): средний размер кристаллитов TiB₂ в образцах состава Cu – 10 масс.% TiB₂ и Cu/Ni (80/20 ат.%) – 10 масс.% TiB₂ составляют 50 и 15 нм, соответственно (табл. 1).

Химический состав характерных областей на поверхности разрушения определяли при помощи локального (точечного) микрорентгеноспектрального анализа (рис. 3). В материале состава Cu – 10 масс.% TiB₂ (рис. 3а, б) регистрировали только медь и титан, идентифицирующий наличие частиц TiB₂ (в силу малого атомного радиуса химический элемент бор с помощью прибора OXFORD Instruments выявить не удастся). В образцах на основе меди и никеля наряду с рефлексами меди и титана наблюдали рефлексы никеля (рис. 3в, г).

Проведенный атомно-эмиссионный спектральный элементный анализ позволил получить

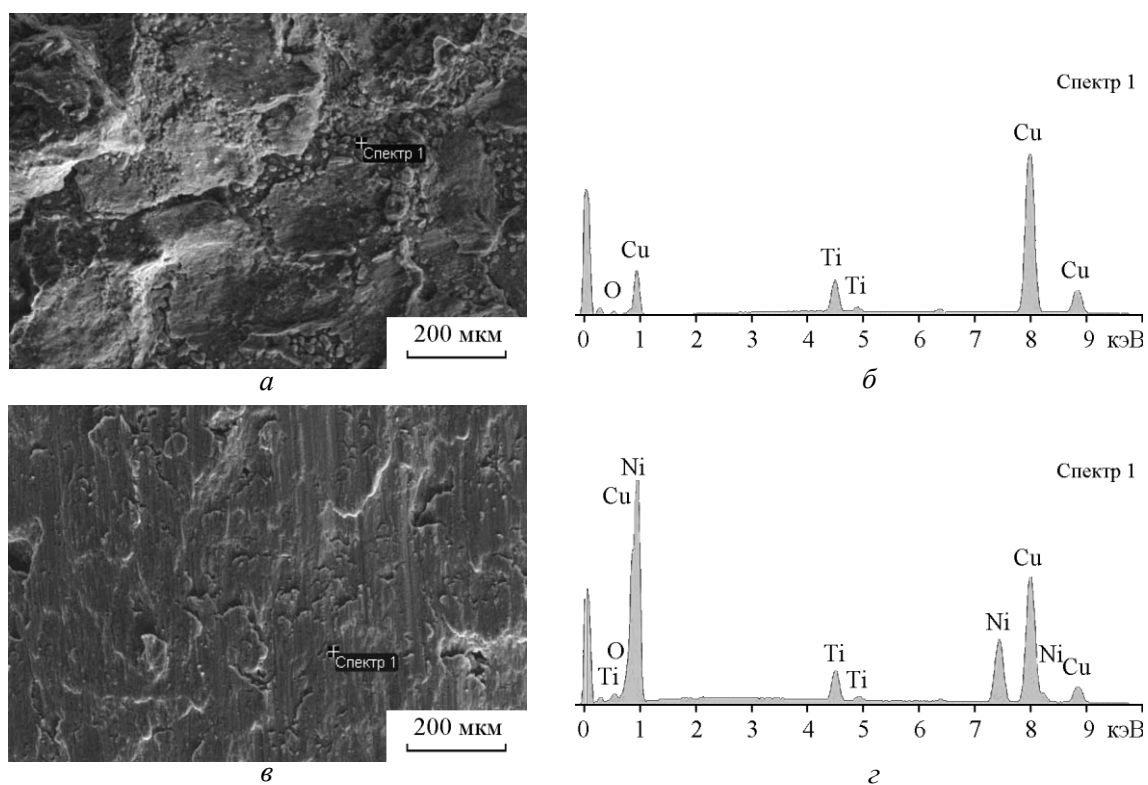


Рис. 3. Результаты точечного микрорентгеноспектрального анализа микроструктуры SPS-компактов: а, б – Cu – 10 масс.% TiB₂; в, з – Cu/Ni (80/20 ат.%) – 10 масс.% TiB₂.

точную количественную оценку содержания меди, никеля, титана и бора в порошке и композитах, полученных спеканием в плазме электроискрового разряда. Результаты атомно-эмиссионной спектрометрии представлены в табл. 2.

В табл. 3 приведены значения твердости, предела прочности и удлинения до разрушения образцов, полученных методом SPS. Видно, что микротвердость исследованных нанокompозитов меняется нелинейно с изменением соотношения компонентов Ni и Cu в

Таблица 2

Результаты атомно-эмиссионной спектрометрии					
№ п/п	Определяемый компонент	Содержание компонента в образце по результатам анализа, %			
		Cu/Ni (80/20 ат.%) – 10 масс.% TiB ₂		Cu – 10% масс. TiB ₂	
		исходная смесь	после SPS	исходная смесь	после SPS
1	Бор	3,31	3,3	2,6	2,7
2	Медь	70,8	65,8	92	92
3	Никель	21	20,3	—	—
4	Титан	8,2	8,2	6,9	7,2

Таблица 3

Механические свойства порошковых нанокompозитов, полученных методом SPS						
Механические свойства	Химический состав порошковых нанокompозитов, полученных методом SPS					
	10% TiB ₂ , Cu/Ni (80/20 ат.%)	10% TiB ₂ , Cu/Ni (60/40 ат.%)	10% TiB ₂ , Cu/Ni (40/60 ат.%)	10% TiB ₂ , Cu/Ni (20/80 ат.%)	10% TiB ₂ , Cu (100 ат.%)	20% TiB ₂ , Cu (100 ат.%)
Относительная плотность компактов после спекания, %	95,6	93,7	90,9	91,1	91,8	97,3
Предел прочности, σ _в , МПа	1267	1110	1130	1250	510	530
Относительная деформация, %	~5,5	~1	~1	~1	~4,5	~1
Микротвердость H _ц , МПа	4330	6340	6810	7920	2860	3840

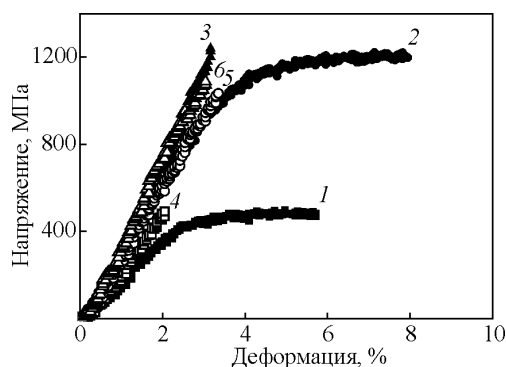


Рис. 4. Кривые течения образцов, полученных методом SPS: 1 – Cu – 10 масс.% TiB₂; 2 – Cu/Ni (80/20 ат. %) – 10 масс.% TiB₂; 3 – Cu/Ni (20/80 ат. %) – 10 масс.% TiB₂; 4 – Cu – 20 масс.% TiB₂; 5 – Cu/Ni (60/40 ат.%) – 10 масс.% TiB₂; 6 – Cu/Ni (40/60 ат.%) – 10 масс.% TiB₂.

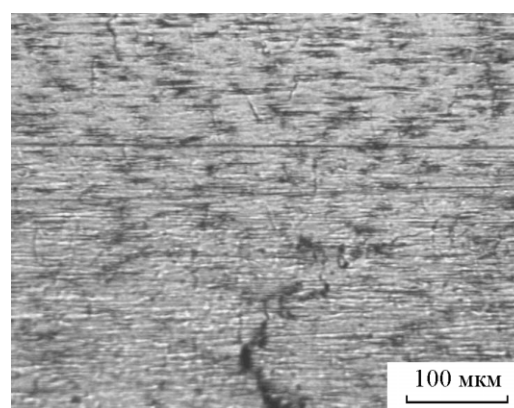
матрице. Увеличение содержания частиц TiB₂ приводит к охрупчиванию и снижению предела прочности.

На рис. 4 приведены кривые “напряжение – деформация” образцов композиционных материалов всех исследованных составов. Из рис. 4 следует, что сильное снижение пластичности композиционного материала происходит при увеличении в нём концентрации упрочняющей фазы TiB₂ (кривая 4), а также при уменьшении содержания Cu в матрице (кривые 3, 5, 6). С другой стороны, отсутствие Ni в матрице приводит к снижению прочности (кривые 1, 4).

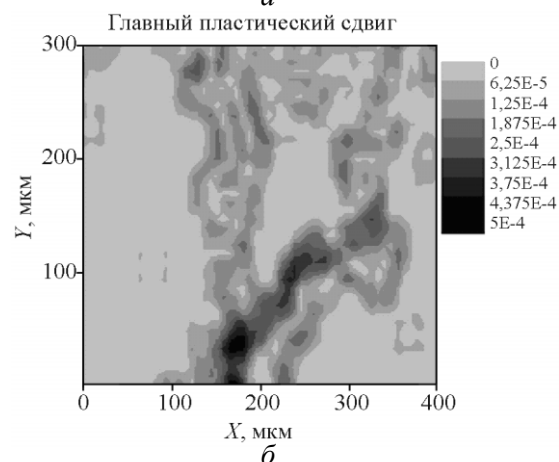
Особый интерес представляет изучение закономерностей деформирования на мезоуровне порошковых наноконкомпозитов, обладающих некоторой пластичностью. Наиболее полную картину эволюции пластической деформации удалось получить при сжатии пластичных композитов Cu, Ni – 10 масс.% TiB₂, Cu – 10 масс. % TiB₂ (рис. 4, кривые 1, 2).

В образце Cu/Ni (80/20 ат. %) – 10 масс.% TiB₂ при деформации до $\epsilon \sim 4\%$ формирования деформационного рельефа не наблюдалось. Перед разрушением около одного из ребер образца формировались микротрещины, обуславливающие локализацию деформации (рис. 5а, б). Наряду с возникновением микротрещин наблюдается формирование поперечных складок длиной до 60 мкм. По всей видимости, данные складки формируются по границам конгломератов структурных элементов порошкового наноконкомпозита. Картина деформационного рельефа на поверхности образца на стадии предразрушения представлена на рис. 5в.

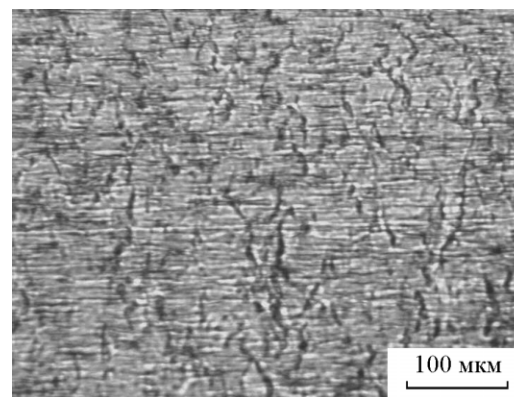
В образце Cu – 10 масс.% TiB₂ развитие деформации сопровождается образованием большого



а



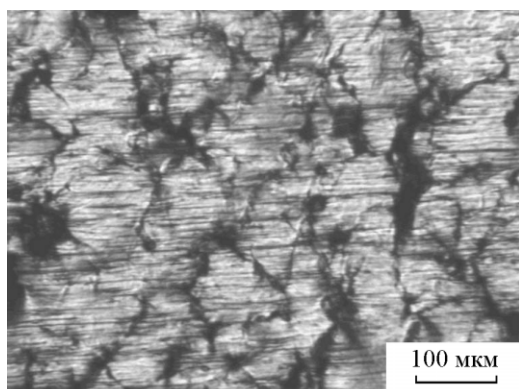
б



в

Рис. 5. Оптическое изображение поверхности образца Cu/Ni (80/20 ат.%) – 10 масс.% TiB₂ (а, в) и распределение интенсивности деформации сдвига (б); $\epsilon \sim 6,8\%$ (а, б); $\epsilon \sim 7,6\%$ (в).

количества микротрещин и полос локализованной деформации, ориентированных либо по нормали, либо под углом $\sim 45^\circ$ к оси сжатия (рис. 6а, б). Данный механизм является эффективным способом релаксации внутренних напряжений, а образование значительного количества таких мезодефектов не приводит к выходу локализации деформации на



a

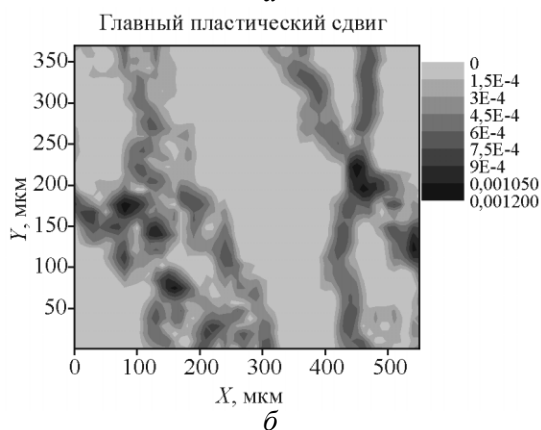


Рис. 6. Оптическое изображение образца Cu – 10 масс.% TiB₂ (*a*) и распределение интенсивности деформации сдвига (*б*) при степени деформации $\epsilon \sim 5,8\%$.

макроуровень, однако обуславливает снижение напряжения течения (рис. 4, кривая 1). Подобная реакция материала на внешнее нагружение, по всей видимости, связана с низкой смачиваемостью упрочняющей фазы материалом матрицы, что определяет снижение уровня когезионного сцепления структурных элементов исследуемого материала.

При увеличении деформации ($\epsilon \sim 3,8\%$) количество мезофрагментов, выявляемых при анализе картин распределения деформации, границы которых определяются микротрещинами и полосами локализованной деформации, возрастает, а их ориентация составляет примерно 70° к оси нагружения. Подобная ориентация мезополос, по всей видимости, связана с бочкообразным изменением формы образца при испытаниях на сжатие.

На стадии предразрушения размер мезофрагментов, вовлеченных в самосогласованное развитие пластической деформации на мезоуровне увеличивается, а степень локализации деформации внутри мезополос возрастает, что подтверждается картинками распределения интенсивности деформации сдвига (рис. 6б). Разрушение образца происходит путем

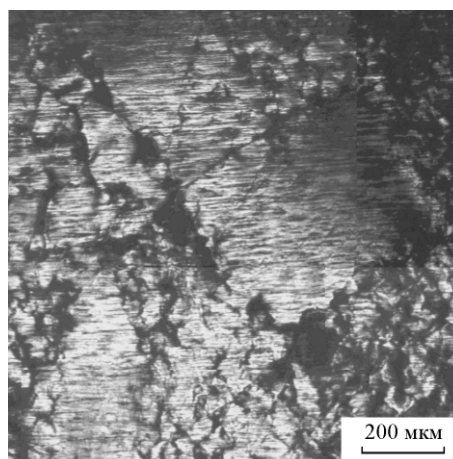
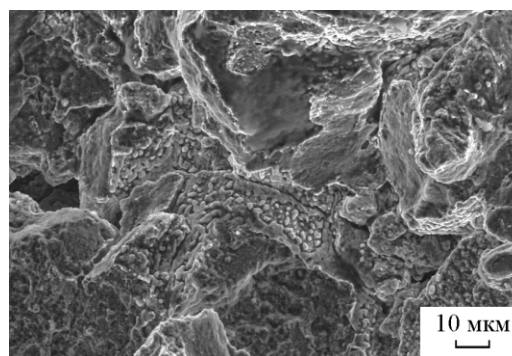
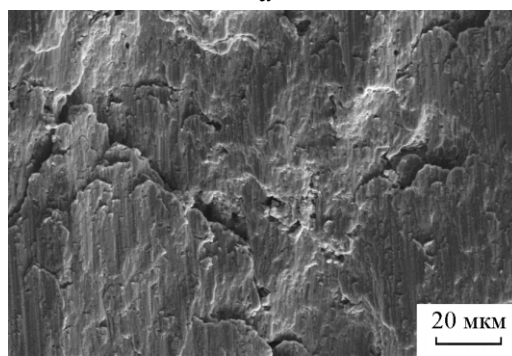


Рис. 7. Оптическое изображение поверхности образца Cu – 10 масс.% TiB₂ после разрушения.



a



б

Рис. 8. РЭМ-изображения поверхности образцов состава Cu – 10 масс.% TiB₂ (*a*) и Cu/Ni (80/20 ат.%) – 10 масс.% TiB₂ (*б*) после разрушения.

распространения магистральной трещины по направлению максимальных касательных напряжений.

Характерная картина поверхности разрушенного образца представлена на рис. 7. Видно, что развитие деформации в целом по образцу происходило неравномерно: участки с большим количеством микротрещин и мезополос чередуются с крупными

фрагментами, деформационный рельеф внутри которых практически отсутствует.

На рис. 8 представлены РЭМ-изображения поверхности образцов состава Cu – 10 масс.% TiB₂ (а) и Cu/Ni (80/20 ат.%) – 10 масс.% TiB₂ (б) после разрушения.

Заключение

Объединением методов МА СВС и SPS получены нанокompозиты Cu — TiB₂, Cu – Ni — TiB₂. Определены оптимальные параметры процесса для получения композитов с размером зерна менее 100 нм.

Определено оптимальное соотношение меди и никеля в качестве материала матрицы 80/20. Введение небольшого количества Ni в матрицу повышает прочность порошкового нанокompозита, увеличивая смачивание упрочняющей фазы TiB₂. Медь вводится в качестве пластичной составляющей материала матрицы.

Пластичность образцов состава 10 масс.% TiB₂ – Cu/Ni (80/20 ат.%) подтверждается характером деформационного рельефа, который представляет собой поперечные складки.

Пластическая деформация при сжатии образцов 10 масс.% TiB₂ – Cu сопровождалась формированием и эволюцией мезополос и микротрещин, распространяющихся в зонах локализации деформации, в основном, ориентированных по направлению τ_{\max} . Это обуславливает малую прочность такой композиции при относительно высокой пластичности.

Работа выполнена в рамках проекта г/б исследований СО РАН 6.1.1. Авторы выражают

благодарность Д.В. Дудиной за помощь в проведение ряда исследований.

Литература

1. Tjong S.C., Ma Z.Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Mater.Sci.Eng.*, 2000, v. 29, p. 49 – 113.
2. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Mater.Sci.*, 2001, v. 46, p. 1 – 184.
3. Kwon Y.S., Dudina D.V., Korchagin M.A., Lomovsky O.I. Solid-state synthesis of titanium diboride in copper matrix. *J.Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2003, v. 15 – 16, p. 253 – 258.
4. Ляхов Н.З., Панин В.Е., Дудина Д.В., Корчагин М.А., Ломовский О.И., Гриняев Ю.В., Дураков В.Г., Панин С.В., Почивалов Ю.И. Разработка конструкционных материалов на основе порошковых нанокompозитов. *Физическая Мезомеханика*, 2003, т. 6, № 2, с. 63 – 76.
5. Корчагин М.А., Дудина Д.В. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокompозитов. *Физика горения и взрыва*, 2007, т. 43, № 2, с. 58 – 71.
6. А.с. №975068 (СССР). Аввакумов Е.Г., Поткин А.Р., Самарин О.И. Планетарная мельница. *Бюллетень изобретений*, 1982, №43.
7. Tokita M. Trends in advanced SPS (spark plasma sintering) systems and technology. *J. Soc. Powd. Tech. Japan.*, 1993, v. 30, no. 11, p. 790 – 804.
8. James F. Shackelford. *Introduction to Materials science for engineers*. Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2005, p. 586.
9. Dudina D.V., Lomovsky O.I., Korchagin M.A., Kwon Y.S. TiB₂-Cu interpenetrating phase composites produced by Spark-Plasma Sintering. *Proceedings of the 7th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology*, Ulsan, 2003, p. 47.

Степанова Ирина Валерьевна — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), младший научный сотрудник. Специалист в области металловедения и технологии новых материалов. E-mail: iris.stepanova@gmail.com.

Панин Сергей Викторович — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), Томский политехнический университет, доктор технических наук, доцент, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией. Специалист в области металловедения и технологии новых материалов, физики твердого тела. E-mail: svp@ispms.tsc.ru.

Корчагин Михаил Алексеевич — Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), доктор технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области химии твердого тела. E-mail: korchag@solid.nsc.ru.