Структура и микромеханические свойства СВС-композитов с медной матрицей: особенности формирования

© 2023

Пугачева Наталия Борисовна¹, доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник Быкова Татьяна Михайловна^{*2}, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Сенаева Екатерина Игоревна³, младший научный сотрудник

Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

*E-mail: nat@imach.uran.ru, tatiana_8801@mail.ru ¹ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0001-8015-8120</u> ²ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-8888-6410</u> ³ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0001-8625-2310</u>

Поступила в редакцию 22.06.2023

Принята к публикации 19.10.2023

Аннотация: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC) является одним из перспективных способов получения прочных и износостойких композитов. Особый интерес представляет использование меди в качестве матрицы из-за уникального сочетания электро- и теплопроводности. Монолитные CBC-композиты системы Cu–Ti–C–B и Cu–Ti–C в настоящее время мало изучены. Сведения о фазовом составе таких композитов весьма противоречивы, а данные по микромеханическим свойствам практически отсутствуют. В работе представлены результаты сравнительного анализа структуры и микромеханических свойств композитов систем Cu–Ti–C и Cu–Ti–C–B. Установлено, что матрицей обоих композитов является пересыщенный титаном твердый раствор на основе меди, в котором при охлаждении выделяются наноразмерные частицы интерметаллида Cu₄Ti. Упрочняющими фазами, образующимися в результате CBC, являются частицы TiC (композит Cu–Ti–C) и частицы TiC и TiB₂ (композит Cu–Ti–C–B). В композите Cu–Ti–C–B сохранились исходные частицы непрореагировавшего карбида бора B₄C, микротвердость которых составила 3680 *HV* 0,1. Наиболее пластичной структурной составляющей является механическая смесь Cu+Cu₄Ti в композите системы Cu–Ti–B, за счет которой возможна последующая пластическая деформация с целью получения деталей заданной формы. При исследовании микромеханических свойств максимальные показатели прочности H_{IT} , HV, W_e , R_e , H_{IT}/E^* были зафиксированы в композите системы Cu–Ti–C-B, что позволяет ожидать высокую износостойкость изделий из него.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез; монолитные CBC-композиты; медная матрица; структурные составляющие; упрочняющие фазы; интерметаллиды; карбид титана; диборид титана; микромеханические свойства; твердость.

Благодарности: Исследования выполнены за счет гранта РНФ № 22-29-00188 «Разработка научных и технологических основ формирования монолитных СВС-композитов системы Cu–Ti–C–B с заданными функциональными свойствами», <u>https://rscf.ru/project/22-29-00188/</u>.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Пластометрия» федерального государственного бюджетного учреждения науки Института машиноведения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук.

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

Для цитирования: Пугачева Н.Б., Быкова Т.М., Сенаева Е.И. Структура и микромеханические свойства СВСкомпозитов с медной матрицей: особенности формирования // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 99– 108. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-9.

введение

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) хорошо зарекомендовал себя в области создания новых порошковых материалов [1–3]. В настоящее время работы по исследованию этого процесса ведутся в 47 странах мира. Процесс CBC основан на проведении экзотермических химических реакций взаимодействия исходных реагентов в форме горения, где целевым продуктом горения являются твердые химические соединения (карбиды, нитриды, бориды, оксиды и т. п.) и материалы на их основе [4]. Основными реагентами в CBC-процессах являются порошки металлов и неметаллов, а конечным продуктом – порошки, спеченные массивные материалы или покрытия [5–7].

Преимущества технологии CBC заключаются в существенном снижении затрат электроэнергии для нагрева до высоких температур, так как работает выделяемое реакцией горения тепло, а также использовании простого малогабаритного оборудования, реализации больших скоростей процесса [8–10]. В настоящее время создано около 100 разновидностей технологии CBC, позволяющих синтезировать свыше 1000 веществ и материалов, наносить покрытия, сваривать детали. В России распространены технологии CBC шести типов: реакторная порошковая, спекания, силового компактирования, литья и наплавки, сварки, газотранспортных покрытий [3; 8]. Технологии СВС имеют широкое применение в машиностроении (абразивные, лезвийные и штамповые инструменты, высокотемпературные и износостойкие детали), металлургии (огнеупоры, наплавки, электроды, ферросплавы, металлопроводы), электротехнике и электронике (ферриты, сегнетоэлектрики, изоляторы, нагревательные элементы, высокотемпературные сверхпроводники), химической промышленности (катализаторы), медицине (эндопротезы из сплавов с памятью формы) [9]. Процесс СВС является весьма перспективным и для получения наноматериалов: наноразмерных порошков, волокон и пленок, а также наноструктурных компактных материалов [10].

СВС представляет собой довольно сложный физикохимический процесс, его протекание зависит от многих факторов: теплового эффекта реакции, состава и структуры исходной смеси порошков, размера их частиц, плотности, размера и температуры образцов, состава и давления окружающего газа и др. В основе СВС лежат экзотермические реакции, приводящие к разогреву исходной смеси вплоть до температур плавления металлических порошков, формирующих матрицу композита [3; 4]. После завершения СВС происходит охлаждение полученного композита, в результате которого возможны фазовые превращения в металлической матрице, во многом определяющие свойства композита. До сих пор исследования были посвящены в основном изучению теории процессов горения и синтеза, пониманию механизмов их протекания, установлению влияния различных технологических параметров на состав, структуру и свойства получаемого продукта, а также разработке оборудования для реализации процесса СВС [3; 4]. Изучению строения и свойств матрицы пока уделяется недостаточно внимания, а ведь именно в ней происходят существенные изменения как в процессе синтеза, так и при последующих термических обработках [11-13]: в процессе горения образуются пересыщенные твердые растворы, неравновесные фазы и промежуточные продукты, которые при последующих нагревах могут распадаться и взаимодействовать друг с другом, образуя новые фазы.

Медь обладает уникальным сочетанием электромагнитных и теплофизических свойств [14]. Поэтому композиты с медной матрицей являются весьма перспективным новым материалом для конструкций, требующих высоких показателей электро- и теплопроводности [15; 16]. Авторы работ [14; 17] показали, что интенсивная пластическая деформация композитов Cu/Mg в сочетании с термической обработкой позволяет получать уникальные свойства за счет сочетания высокой электропроводности и прочности. Выполненные ранее исследования продемонстрировали, что композиты систем Cu-Ti-C и Cu-Ti-C-В характеризуются высокими показателями износостойкости [18; 19]. При этом установлено, что абразивный износ этих композитов происходит путем пластического оттеснения срезаемого материала, что позволяет формировать поверхность высокой степени шероховатости [19]. Кроме того, медь и сплавы на ее основе достаточно легко деформируются, что позволяет реализовать деформационно-термическую обработку композита с целью изменения его свойств и придания заданной формы. Так, в работе [20] были установлены температуры и давления, при которых возможно реализовать пластическую деформацию СВС-композита Cu–Ti–C–В без разрушения. В связи с этим исследование композитов систем Cu–Ti–C и Cu– Ti–C–В представляет большой практический интерес.

Имеющиеся сведения о фазовом составе СВСкомпозитов систем Cu-Ti-C и Cu-Ti-C-В довольно противоречивы. Так, авторы работы [18] обнаружили кроме частиц упрочняющих фаз ТіС, образовавшихся в результате CBC композита Cu-Ti-C, целый ряд купридов титана разного состава. В работах [19; 20] показано, что в медной матрице композитов Cu-Ti-C-B гомогенно выделяются наноразмерные частицы только одного интерметаллида Cu4Ti. Кроме того, выполненные ранее исследования [21] показали, что при формировании композитов системы Си-Ті-С-В возможно сохранение небольшого количества частиц В₄С, которые не успевают прореагировать с титаном [21]. В связи с этим интерес представляет проведение сравнительного анализа структуры композитов Cu-Ti-C и Cu-Ti-С-В, полученных в одинаковых условиях с применением одних и тех же порошков Cu, Ti и C, отличающихся только добавкой порошка B₄C в состав исходной смеси.

Цель работы – проведение сравнительного анализа структуры и микромеханических свойств CBC-композитов систем Cu–Ti–C и Cu–Ti–C–B.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Монолитные композиты систем Cu–Ti–C и Cu–Ti–C–В получали по технологии, подробно описанной ранее в [22].

Исходная порошковая смесь состоит из термореагирующих и матричных компонентов. Термореагирующие компоненты (ТРК) – это порошки титана марки ПТМ-1, углерода технического П-804Т и карбида бора В₄С марки М20, обеспечивающие протекание экзотермических реакций синтеза. Матричный компонент порошок Си марки ПМС-1. Доля ТРК в исходной порошковой смеси составляла 23 вес. %. Смесь порошков тщательно перемешивали и засыпали в трубный контейнер из малоуглеродистой конструкционной стали марки Ст3. Первичное компактирование порошковой смеси выполняли с помощью специальной оснастки. Затем заготовку помещали в электрическую печь и нагревали до температуры начала экзотермических реакций (около 1000 °С). После окончания СВС горячую заготовку переносили в гидравлический пресс и деформировали с нагрузкой не менее 250 МПа для устранения внутренней пористости. В результате были получены сэндвичпластины, внешний вид которых показан на рис. 1.

Структуру композитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGAII XMU. Твердость по Роквеллу измеряли на твердомере. Локальный химический состав фаз композитов определяли с помощью энергодисперсионной приставки фирмы OXFORD к сканирующему микроскопу. Средний химический состав композитов определяли усреднением результатов сканирования 10 участков поверхности шлифа площадью 2×2 мм. Фазовый рентгеноструктурный анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU в k_a -излучении хрома.

Инструментальное индентирование проводили на измерительной системе Fischerscope HM2000 XYm с использованием индентора Виккерса и программного обеспечения WIN-HCU при максимальной нагрузке



Puc. 1. Внешний вид сэндвич-пластин из композитов Cu-Ti-C и Cu-Ti-C-B**Fig. 1.** Appearance of sandwich plates made of Cu-Ti-C and Cu-Ti-C-B composites

0,980 Н, времени нагружения 30 с, выдержке при нагрузке 50 с и времени разгрузки 30 с по стандарту ISO 14577. Погрешность характеристик микротвердости и микроиндентирования по 10 измерениям рассчитывали с доверительной вероятностью *p*=0,95.

По результатам индентирования определяли следующие показатели микромеханических свойств: микротвердость по Виккерсу (HV), контактный модуль упругости (E^*), показатель упругого восстановления (R_e), составляющую работы пластической деформации при индентировании (φ), ползучесть при индентировании (C_{IT}), показатель доли упругой деформации в общей деформации при индентировании H_{IT}/E (H_{IT} – значения твердости вдавливания при максимальной нагрузке). Значения показателей R_e , φ и C_{IT} рассчитывали по формулам:

$$R_e = \frac{h_{\max} - h_p}{h_{\max}} \cdot 100 \%;$$

$$\varphi = \left(1 - \frac{W_e}{W_t}\right) \cdot 100 \%;$$
$$C_{IT} = \frac{h_{\text{max}} - h_1}{h_1} \cdot 100 \%,$$

где W_e – работа упругой деформации при индентировании, освобождаемая при снятии приложенной нагрузки; W_t – полная механическая работа при индентировании, определяемая площадью под кривой нагружения;

 h_1 — глубина внедрения индентора, соответствующая начальной точке горизонтального участка на кривой нагружения;

*h*_{max} – максимальная глубина внедрения индентора.

Общий вид кривых нагружения и измеряемые экспериментальные параметры показаны на рис. 2.



Puc. 2. Диаграммы нагружения и измеряемые параметры Fig. 2. Loading diagrams and measured parameters

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Горячее прессование заготовок сразу после завершения синтеза позволяет получить плотные беспористые композиты. Средний химический состав полученных СВС-композитов приведен в таблице 1.

По результатам фазового рентгеноструктурного анализа в композите Cu–Ti–C зафиксированы три фазы: твердый раствор на основе Cu, Cu₄Ti и TiC. Частицы TiC образовались в результате протекания экзотермической реакции:

$$Ti + C \rightarrow TiC + Q.$$

Поскольку процесс CBC реализуется в воздушной атмосфере, в порошковой смеси происходит реакция горения углерода:

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO_2 + Q.$$

Фазы и химические элементы распределены неравномерно по сечению композита системы Cu–Ti–C (рис. 3). В одних областях содержится минимальное количество частиц TiC (область 1 на рис. 3 а), а в других зафиксировано их скопление (область 2 на рис. 3 а). Частицы Cu₄Ti не видны при исследованиях на сканирующем электронном микроскопе из-за малых размеров. При выполнении ЭДС-анализа композита невозможно отделить каждую фазу друг от друга, поэтому был определен химический состав условно выделенных двух структурных составляющих композита: 1 – механическая смесь твердого раствора на основе меди и частиц Cu₄Ti с минимальным количеством частиц TiC; 2 - механическая смесь Cu+TiC+Cu₄Ti (таблица 2).

Неоднородность распределения частиц TiC по объему композита обусловила неоднородность распределения микромеханических свойств. На диаграммах нагружения (рис. 4 а) крайняя правая кривая соответствует участку 1 на рис. 3 а, а крайняя левая – участку 2 на рис. 3 а. Соответственно, значения микромеханических свойств в таблице 3 соответствуют указанным на рис. 3 а участкам. Общая твердость композита системы Cu–Ti–C составила 33 HRC.

В композите системы Cu–Ti–C–В методом рентгеноструктурного анализа кроме фаз, обнаруженных в композите Cu–Ti–C, дополнительно зафиксированы частицы TiB₂, образовавшиеся в результате экзотермической реакции

$$3Ti + B_4C \rightarrow TiC + 2TiB_2 + Q.$$

Если частицы TiC равномерно распределены по объему композита, то частицы TiB2 распределены неравномерно, существуют участки, где они отсутствуют. По данным ЭДС-анализа установлено, что частицы ТіС содержат некоторое количество бора (таблица 4). Известно, что соединения TiC и TiB изоморфны, поэтому следует обозначать эту фазу Ti(C,B). В композите Cu-Ti-С-В условно были выделены две структурные составляющие. Поскольку они отличаются по химическому составу от структурных составляющих композита системы Cu-Ti-C, для них были приняты буквенные обозначения: A – механическая смесь Cu+Cu₄Ti+Ti(C,B); B – механическая смесь Cu+Cu₄Ti+Ti(C,B)+TiB₂ (рис. 5 а). Кроме того, в композите Cu-Ti-C-В обнаружены частицы непрореагировавшего карбида бора B₄C (рис. 5). Вокруг частиц В₄С наблюдали тонкие прослойки чистого титана (на рис. 5 b отмечены стрелками).

Поскольку в композите Cu–Ti–C–B дополнительно присутствуют частицы упрочняющих фаз TiB₂ и B₄C, его твердость оказалась немного выше по сравнению с композитом системы Cu–Ti–C и составила 36 HRC. Микромеханические свойства меняются по объему композита системы Cu–Ti–C–B. По сравнению с композитом Cu–Ti–C показатели, которые характеризуют прочность структурных составляющих, а именно HV, E^* , R_e , H_{IT}/E^* , выше, а показатели, условно характеризующие пластичность (h_{max} , φ , C_{IT}), ниже (таблица 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные в данной работе композиты отличаются от рассмотренных ранее [19–21] меньшим содержанием ТРК в исходной порошковой смеси. Ранее было установлено, что в композитах системы Cu–Ti–C–В сохраняется некоторое количество непрореагировавшего карбида бора B_4C . Карбид бора обладает чрезмерно высокой твердостью и хрупкостью, поэтому является источником зарождения микротрещин при внешнем механическом нагружении деталей и элементов конструкций, изготовленных из данного композита, в процессе их эксплуатации. Оказалось, что отсутствие частиц B_4C в составе исходной порошковой смеси не привело к заметному снижению твердости полученного композита. Титан, не участвующий в экзотермических реакциях, растворяется в кристаллической решетке

Система	Единицы измерения	Ti	С	В	Cu	
Cu–Ti–C	вес. %	23,7±2,3	2,6±0,4	2,6±0,4 0		
	ат. %	26,3±2,1	11,7±1,7	0	Остальное	
Cu-Ti-C-B	вес. %	20,4±1,3	3,0±0,4	8,2±1,1		
	ат. %	17,0±1,0	9,9±0,9	30,1±3,0		

Таблица 1. Химический состав CBC-композитов Table 1. Chemical composition of SHS composites



Рис. 3. Микроструктура и характер распределения химических элементов в композите системы Cu–Ti–C: a – изображение во вторичных электронах; b – в характеристическом рентгеновском излучении Ti; c – Cu; d – C **Fig. 3.** Microstructure and pattern of distribution of chemical elements in the Cu–Ti–C system composite: a – secondary electron image; b – characteristic X-rays Ti; c – Cu; d – C

Таблица 2. Химический состав структурных составляющих композита системы Cu–Ti–C, ат. %, представленного на рис. 3 Table 2. Chemical composition of structural constituents of the Cu–Ti–C system composite, at. % shown in Fig. 3

Структурные составляющие	С	Ti	Cu	Фазы
1	2	22	76	Cu+Cu ₄ Ti
2	16	52	32	Cu+TiC

Таблица 3. Средние значения микромеханических свойств структурных составляющих композита Cu–Ti–C Table 3. Average values of micromechanical properties of structural constituents of the Cu–Ti–C composite

№ на рис. 3 а	<i>H_{IT}</i> , ГПа (±1,5)	HV 0,1 (±1,4)	<i>Е</i> *, ГПа (±15)	<i>W_t</i> , нДж (±6,3)	<i>W_e</i> , нДж (±1,2)	h _{max} , мкм (±0,2)	h ₁ , мкм (±0,2)	<i>h_p</i> , мкм (±0,2)	R _e , %	H _{IT} /E*	φ, %	С ₁₇ , %
1	1,2	116	93	204	20	5,9	5,8	5,0	15	0,013	91	3,4
2	4,9	458	204	105	20	3,1	3,1	2,6	16	0,024	81	1,3



Рис. 4. Диаграммы нагружения композитов: a – Cu–Ti–C (1 – Cu+Cu₄Ti; 2 – Cu+TiC+Cu₄Ti); b – Cu–Ti–C–B (A – Cu+Cu₄Ti+TiC; B – Cu+TiC+TiB₂) Fig. 4. Loading diagrams of composites: a – Cu–Ti–C (1 – Cu+Cu₄Ti; 2 – Cu+TiC+Cu₄Ti); b – Cu–Ti–C–B (A – Cu+Cu₄Ti+TiC; B – Cu+TiC+TiB₂)

Таблица 4. Химический состав структурных составляющих композита Cu–Ti–C–B, ат. % (puc. 5 a) Table 4. Chemical composition of structural constituents of the Cu–Ti–C–B composite, at. % (Fig. 5 a)

Структурные составляющие	В	С	Ti	Cu	Фазы
Α	8	10	25	58	Cu+Cu ₄ Ti+Ti(C,B)
В	20	11	37	32	Cu+Cu ₄ Ti+Ti(C,B)+TiB ₂
B ₄ C	70	30	0	0	B_4C



Puc. 5. Микроструктура композита системы Cu-Ti-C-B: a – увеличение ×200; b – увеличение ×1000, стрелками указаны прослойки титана.
A – механическая смесь Cu+Cu₄Ti+Ti(C,B); B – механическая смесь Cu+Cu₄Ti+Ti(C,B)+TiB₂ Fig. 5. Microstructure of the Cu-Ti-C-B system composite: a – magnification ×200; b – magnification ×1000, arrows show titanium interlayers.
A – Cu+Cu₄Ti+Ti(C,B) mechanical mixture; B – Cu+Cu4Ti+Ti(C,B)+TiB₂ mechanical mixture

Таблица 5. Средние значения микромеханических свойств структурных составляющих композита Cu–Ti–C–B (рис. 5 a) Table 5. Average values of micromechanical properties of structural constituents of the Cu–Ti–C–B composite (Fig. 5 a)

Структурные составляющие	<i>H_{IT}</i> , ГПа (±1,5)	HV 0,1 (±1,4)	<i>Е</i> *, ГПа (±15)	<i>W_t</i> , нДж (±6,3)	<i>W_e</i> , нДж (±1,2)	h _{max} , мкм (±0,2)	<i>h</i> ₁ , мкм (±0,2)	<i>h_p</i> , мкм (±0,2)	<i>R_e</i> , %	H _{IT} /E*	φ, %	С _{<i>IT</i>} , %
Α	3,7	354	180	110	20,0	3,50	3,30	2,90	16	0,021	82	6,0
В	8,3	786	280	80	30,0	2,40	2,30	0,90	64	0,029	63	4,0
B ₄ C	38,9	3680	283	82	26,2	1,37	1,36	0,58	57	0,093	40	0,7

меди, образуя пересыщенный твердый раствор. При охлаждении композита в пересыщенном титаном твердом растворе на основе меди гомогенно выделяются наноразмерные частицы интерметаллида Cu₄Ti. Эти частицы существенно упрочняют композит даже при небольшом количестве образовавшихся частиц TiC и в отсутствие частиц TiB₂. В работе [18] показано, что композит системы Cu–Ti–C имеет повышенную стойкость к абразивному изнашиванию по сравнению с закаленной инструментальной штамповой сталью X12MФЛ, что дает основания ожидать высокую износостойкость исследованного композита.

Снижение доли ТРК в исходной порошковой смеси для синтеза композита с 30 мас. %, как показано в [19– 21], до 23 вес. % не повлияло на сохранение непрореагировавших исходных частиц В₄С в композите системы Cu–Ti–C–B. Очевидно, тот факт, что частицы карбида бора не успевают полностью прореагировать с титаном в процессе CBC, обусловлен быстрым расплавлением меди (ее температура плавления 1083 °C) и заполнением формы контейнера расплавом. Все сохранившиеся в композите частицы В₄С окружены прослойками титана, который при последующих отжигах способен вступать в реакцию с частицами В₄С с образованием частиц TiB₂, как было показано ранее в работе [21].

Для композитов очень важна их способность к пластической деформации для получения изделий заданной формы. Ранее было установлено [20], что пластическая деформация композитов системы Cu-Ti-C-B осуществляется за счет наиболее пластичных фаз и структурных составляющих. С этой точки зрения композит системы Cu-Ti-C имеет преимущества перед композитом системы Cu-Ti-C-B, поскольку содержит структурную составляющую Cu+Cu₄Ti с максимальными значениями показателей h_{max} , φ и C_{IT} , которые характеризуют способность к формоизменению, т. е. к пластической деформации. Поскольку наноразмерные частицы интерметаллида Cu₄Ti растворяются при нагреве до температур выше 700 °С, следует ожидать существенной деформации композита системы Cu-Ti-C при температурах 700-800 °С.

Присутствие твердых и хрупких частиц B_4C в композите системы Cu–Ti–C–В снижает его конструкционную прочность. Наиболее пластичной структурной составляющей в нем является Cu+Cu₄Ti+TiC, которая характеризуется более высокими показателями H_{IT} , HV, W_e , R_e , H_{IT}/E^* по сравнению с составляющей Cu+Cu₄Ti в композите Cu–Ti–C. Тем не менее пластическая деформация композита системы Cu-Ti-C-В также возможна при условиях, рассмотренных в работе [20].

Структурные составляющие композита Cu–Ti–C–B характеризуются более высоким упрочнением, что показывает смещение всех диаграмм нагружения в области меньших глубин внедрения индентора (рис. 4), а также более высокие значения показателей H_{IT} , HV, W_e , R_e , H_{IT}/E^* (таблица 5). Отношение H_{IT}/E^* определяет долю упругой деформации в общей деформации при индентировании, а также косвенно характеризует износостойкость структурных составляющих композита, поэтому следует ожидать, что композит Cu–Ti–C–B продемонстрирует более высокую износостойкость по сравнению с композитом Cu–Ti–C, хотя по твердости они практически не отличаются.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Композит системы Cu–Ti–C, полученный методом CBC, состоит из пересыщенного твердого раствора титана в кристаллической решетке меди, в котором равномерно распределены наноразмерные частицы интерметаллида Cu₄Ti, гомогенно выделившиеся при охлаждении композита, и образовавшихся в результате синтеза частиц TiC.

Снижение доли ТРК в исходной порошковой смеси с используемых ранее 30 вес. % до 23 вес. % не привело к снижению вероятности сохранения не прореагировавших с порошком титана по экзотермической реакции частиц исходного карбида бора В₄С.

Наиболее пластичная структурная составляющая Cu+Cu₄Ti в композите Cu–Ti–C обеспечивает возможность последующей пластической деформации композита для получения изделия заданной формы.

Более высокие показатели прочности структурных составляющих композита системы Cu–Ti–C–В определяют ожидаемую высокую износостойкость изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011. 378 с.
- 2. Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горения для синтеза материалов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 400 с.
- 3. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося

высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.

- Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. С. 6–44.
- Латухин Е.И., Умеров Э.Р., Луц А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез заготовок пористого карбида титана для последующей инфильтрации расплавами // Заготовительные производства в машиностроении. 2021. Т. 19. № 7. С. 322–330. DOI: 10.36652/1684-1107-2021-19-7-322-330.
- Коростелева Е.Н., Коржова В.В. Структура и фазовый состав металломатричных композитов (TiB) Ti, полученных в процессе CBC и вакуумного спекания // Известия вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 7. C. 81–87. DOI: <u>10.17223/00213411/63/7/81</u>.
- Ситников А.А., Собачкин А.В., Марков А.М. Особенности формирования различных функциональных покрытий из СВС-механокомпозитов с помощью технологии газодетонационного напыления // Наукоемкие технологии в машиностроении. 2020. № 2. С. 22–28. DOI: <u>10.30987/2223-4608-2020-2020-2-22-28</u>.
- Федотов А.Ф., Амосов А.П., Радченко В.П. Моделирование процесса прессования порошковых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Машиностроение-1, 2005. 281 с.
- Ковалев Д.Ю., Болоцкая А.В., Михеев М.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ті–В–Fе с добавкой AlN // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 9. С. 956–964. EDN: <u>TJQGMZ</u>.
- Криволуцкий К.С., Амосов А.П., Самборук А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультрадисперсных и наноразмерных порошков композиций TiC–SiC и TiC–NbC // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2016. № 3. С. 136–143. EDN: XVSVKB.
- Щукин А.С., Сычёв А.Е. Особенности строения переходной зоны NiAl/Mo, сформированной в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика металлов и металловедения. 2019. Т. 120. № 9. С. 925–930. DOI: <u>10.1134/S00</u> <u>15323019090134</u>.
- 12. Лазарев П.А., Бусурина М.Л., Грядунов А.Н., Сычев А.Е., Боярченко О.Д., Карпов А.В. Особенности структуры и фазообразования сплава на основе Ті– Al–Si, полученного методом СВС-компактирования // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 9. С. 1039– 1044. EDN: <u>XTLFSK</u>.
- Лазарев П.А., Бусурина М.Л., Сычёв А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti–Al–Mn // Физика горения и взрыва. 2023. Т. 59. № 1. С. 85–91. DOI: <u>10.15372/FGV20230109</u>.
- Volkov A.Y., Patrakov E.I., Volkova E.G., Komkova D.A., Kalonov A.A., Glukhov A.V., Antonov B.D. Abnormally high strength and low electrical resistivity of the deformed Cu/Mg-composite with a big number of Mg-filaments // Materials & Design. 2020. Vol. 185. Article number 108276. DOI: <u>10.1016/j.matdes.2019.</u> <u>108276</u>.

- 15. Kim Ji Soon, Dudina D.V., Kim Jin Chun, Kwon Soon Young, Park Jin Ju, Rhee Chang Kyu. Properties of Cubased nanocomposites produced by mechanically – activated self – propagating high – temperature synthesis and spark – plasma sintering // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2010. Vol. 10. № 1. P. 252–257. DOI: <u>10.1166/jnn.2010.1523</u>.
- 16. Oanh Nguyen Thi Hoang, Viet Nguyen-Hoang, Kim Ji Soon, Dudina D.V. Structural Investigation of TiC–Cu Nanocomposites Prepared by Ball Milling and Spark Plasma Sintering // Metals. 2017. Vol. 7. № 4. Article number 123. DOI: <u>10.3390/met7040123</u>.
- Volkov A.Yu., Kalonov A.A., Komkova D.A. Effect of annealing on the structure, mechanical and electrical properties of Cu/Mg-composite wires // Materials Characterization. 2022. Vol. 183. Article number 111606. DOI: <u>10.1016/j.matchar.2021.111606</u>.
- 18. Цикарев В.Г., Филиппенков А.А., Филиппов М.А., Алабушев А.В., Шарапова В.А. Опыт получения композиционных материалов системы Ті–Си–С СВСпроцессом // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. № 4. С. 4–11. DOI: <u>10.17073/</u> <u>1997-308X-2021-4-11</u>.
- 19. Пугачева Н.Б., Николин Ю.В., Быкова Т.М., Сенаева Е.И. Структура и свойства СВС-композита системы Си–Ті–С–В // Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123. № 1. С. 47–54. DOI: <u>10.31857/</u> <u>S0015323022010107</u>.
- Pugacheva N., Kryuchkov D., Bykova T., Vichuzhanin D. Studying the Plastic Deformation of Cu–Ti–C–B Composites in a Favorable Stress State // Materials. 2023. Vol. 16. № 8. Article number 320. DOI: <u>10.3390/</u> <u>ma16083204</u>.
- 21. Пугачева Н.Б., Быкова Т.М., Сенаева Е.И., Горулёва Л.С. Теплофизические свойства СВС композитов Си–Ті–С–В // Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2023. № 3. С. 50–65. DOI: <u>10.17804/2410-9908.2023.3.050-065</u>.
- 22. Николин Б.В., Матевосян М.Б., Кочугов С.П., Пугачева Н.Б. Способ изготовления многослойной износостойкой пластины: патент РФ на изобретение № 2680489, 2019. 11 с.

REFERENCES

- 1. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. *Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza* [Promissory Materials and Processes of Self-Propagating High-Temperature Synthesis]. Moscow, MISiS Publ., 2011. 378 p.
- Rogachev A.S., Mukasyan A.S. *Goreniya dlya sinteza* materialov [Combustions for synthesizing materials]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2012. 400 p.
- Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov [Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2007. 567 p.
- 4. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis. *Fizicheskaya khimiya. Sovremennye problemy.* Moscow, Khimiya Publ., 1983, pp. 6–44.

- Latukhin E.I., Umerov E.R., Luts A.R. Self-propagating high-temperature synthesis of porous titanium carbide blanks for subsequent infiltration by melts. *Zagotovitelnye proizvodstva v mashinostroenii*, 2021, vol. 19, no. 7, pp. 322–330. DOI: <u>10.36652/1684-1107-2021-19-</u> <u>7-322-330</u>.
- Korosteleva E.N., Korzhova V.V. Structure and phase composition of (TiB)-Ti metal matrix composites obtained by SHS and vacuum sintering. *Russian Physics Journal*, 2020, vol. 63, no. 7, pp. 1195–1201. DOI: <u>10</u>. <u>1007/s11182-020-02159-4</u>.
- Sitnikov A.A., Sobachkin A.V., Markov A.M. Peculiarities in formation of different functional coatings of SHS-mechano-composites using technologies of gas-detonation sputtering. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii*, 2020, no. 2, pp. 22–28. DOI: <u>10.30987/2223-4608-2020-2020-2-22-28</u>.
- Fedotov A.F., Amosov A.P., Radchenko V.P. Modelirovanie protsessa pressovaniya poroshkovykh materialov v usloviyakh samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Modeling the Powder Material Compaction in Conditions of the Self-Propagating High-Temperature Synthesis]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2005. 281 p.
- Kovalev D.Yu., Bolotskaya A.V., Mikheev M.V. Selfpropagating high-temperature synthesis in the Ti–B–Fe system with AlN additions. *Inorganic Materials*, 2022, vol. 58, no. 9, pp. 922–930. EDN: <u>UTUZNA</u>.
- 10. Krivolutskiy K.S., Amosov A.P., Samboruk A.R. Selfpropagating high-temperature sinthesis ultradispersed and nanosized the powder composition TiC–SiC and TiC–NbC. Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Tekhnicheskie nauki, 2016, no. 3, pp. 136–143. EDN: <u>XVSVKB</u>.
- Shchukin A.S., Sytschev A.E. Peculiarities of a NiAl/Mo transition zone formed during self-propagating hightemperature synthesis. *The Physics of Metals and Metallography*, 2019, vol. 120, no. 9, pp. 848–852. DOI: <u>10.</u> <u>1134/S0031918X19090138</u>.
- 12. Lazarev P.A., Busurina M.L., Gryadunov A.N., Sytschev A.E., Boyarchenko O.D., Karpov A.V. structure and phase formation of a Ti–Al–Si based alloy prepared by self-propagating high-temperature synthesis compaction. *Inorganic Materials*, 2022, vol. 58, no. 9, pp. 1005–1010. EDN: <u>QPVISC</u>.
- Lazarev P.A., Busurina M.L., Sychev A.E. Selfpropagating high-temperature synthesis in Ti–Al–Mn. *Fizika goreniya i vzryva*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 85– 91. DOI: <u>10.15372/FGV20230109</u>.

- 14. Volkov A.Y., Patrakov E.I., Volkova E.G., Komkova D.A., Kalonov A.A., Glukhov A.V., Antonov B.D. Abnormally high strength and low electrical resistivity of the deformed Cu/Mg-composite with a big number of Mgfilaments. *Materials & Design*, 2020, vol. 185, article number 108276. DOI: <u>10.1016/j.matdes.2019.108276</u>.
- 15. Kim Ji Soon, Dudina D.V., Kim Jin Chun, Kwon Soon Young, Park Jin Ju, Rhee Chang Kyu. Properties of Cubased nanocomposites produced by mechanically – activated self – propagating high – temperature synthesis and spark – plasma sintering. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, vol. 10, no. 1, pp. 252–257. DOI: <u>10.1166/jnn.2010.1523</u>.
- 16. Oanh Nguyen Thi Hoang, Viet Nguyen-Hoang, Kim Ji Soon, Dudina D.V. Structural Investigation of TiC–Cu Nanocomposites Prepared by Ball Milling and Spark Plasma Sintering. *Metals*, 2017, vol. 7, no. 4, article number 123. DOI: <u>10.3390/met7040123</u>.
- Volkov A.Yu., Kalonov A.A., Komkova D.A. Effect of annealing on the structure, mechanical and electrical properties of Cu/Mg-composite wires. *Materials Characterization*, 2022, vol. 183, article number 111606. DOI: <u>10.1016/j.matchar.2021.111606</u>.
- 18. Tsikarev V.G., Filippenkov A.A., Filippov M.A., Alabushev A.V., Sharapova V.A. Obtaining Ti-Cu-C system composite materials by SHS process. *Izvestiya* vysshikh uchebnykh zavedeniy. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnye pokrytiya, 2021, vol. 15, no. 4, pp. 4–11. DOI: 10.17073/1997-308X-2021-4-11.
- Pugacheva N.B., Bykova T.M., Senaeva E.I., Nikolin Y.V. Structure and properties of a SHS Cu–Ti–C–B composite. *The Physics of Metals and Metallography*, 2022, vol. 123, no. 1, pp. 43–49. DOI: <u>10.1134/S00</u> <u>31918X22010100</u>.
- Pugacheva N., Kryuchkov D., Bykova T., Vichuzhanin D. Studying the Plastic Deformation of Cu–Ti–C–B Composites in a Favorable Stress State. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 8, article number 320. DOI: <u>10.3390/</u><u>ma16083204</u>.
- 21. Pugacheva N.B., Bykova T.M., Senaeva E.I., Goruleva L.S. Thermophysical properties of a Cu–Ti–C–B SHS composite. *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*, 2023, no. 3, pp. 50–65. DOI: <u>10.17804/2410-9908.2023.3.050-065</u>.
- 22. Nikolin B.V., Matevosyan M.B., Kochugov S.P., Pugacheva N.B. *Sposob izgotovleniya mnogosloynoy iznosostoykoy plastiny* [Method of manufacturing a multilayer wear-resistant plate], patent RF na izobretenie no. 2680489, 2019. 11 p.

Structure and micromechanical properties of SHS composites with a copper matrix: peculiarities of formation

© 2023

Nataliya B. Pugacheva¹, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, chief researcher Tatyana M. Bykova^{*2}, PhD (Engineering), senior researcher Ekaterina I. Senaeva³, junior researcher

Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg (Russia)

*E-mail: nat@imach.uran.ru, tatiana_8801@mail.ru ¹ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0001-8015-8120</u> ²ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-8888-6410</u> ³ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0001-8625-2310</u>

Received 22.06.2023

Accepted 19.10.2023

Abstract: Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is one of the promising methods for producing strong and wear-resistant composites. The use of copper as a matrix due to the unique combination of electrical and thermal conductivity is of particular interest. Monolithic SHS composites of the Cu–Ti–C–B and Cu–Ti–C systems are currently little studied. The information on the phase composition of such composites is contradictory, and data on micromechanical properties is practically absent. The paper presents the results of a comparative analysis of the structure and micromechanical properties of composites of the Cu–Ti–C and Cu–Ti–C–B systems. It is found that the matrix of both composites is a copper-based solid solution supersaturated with titanium, in which nanosized Cu₄Ti intermetallic compound particles precipitate upon cooling. TiC particles (Cu–Ti–C composite) and TiC and TiB₂ particles (Cu–Ti–C–B composite) are the strengthening phases resulting from SHS. In the Cu–Ti–C–B composite, the original particles of unreacted B₄C boron carbide were preserved, the microhardness of which was 3680 *HV* 0.1. The most ductile structural constituent in the Cu–Ti–B system composite is the Cu+Cu₄Ti mechanical mixture, due to which further plastic deformation is possible to obtain parts of a given shape. During the study of micromechanical properties, the maximum strength indicators of H_{IT} , HV, W_e , R_e , H_{IT}/E^* were recorded in the Cu–Ti–C–B system composite, which allows expecting high wear resistance of products made of it.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis; monolithic SHS composites; copper matrix; structural constituents; strengthening phases; intermetallides; titanium carbide; titanium diboride; micromechanical properties; hardness.

Acknowledgments: The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-29-00188 "The Development of Scientific and Technological Foundations for the Formation of Monolithic SHS Composites of the Cu–Ti–C–B System with Specified Functional Properties", https://rscf.ru/project/22-29-00188/.

The work was performed on the equipment of the "Plastometria" Core Facility Center of the Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

The paper was prepared on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

For citation: Pugacheva N.B., Bykova T.M., Senaeva E.I. Structure and micromechanical properties of SHS composites with a copper matrix: peculiarities of formation. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 99–108. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-9.