

Received: 16.04.2023

Revised: 25.05.2023









Accepted: 23.06.2023

DOI: 10.17804/2410-9908.2023.3.050-065

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF A Cu–Ti–C–B SHS COMPOSITE

N. B. Pugacheva^{a)}, T. M. Bykova^{b)}, * E. I. Senaeva^{c)}, and L. S. Goruleva^{d)}

*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, 620049, Russia*

- a)  <https://orcid.org/0000-0001-8015-8120>  nat@imach.uran.ru;
b)  <https://orcid.org/0000-0002-8888-6410>  tatiana_8801@mail.ru;
c)  <https://orcid.org/0000-0001-8625-2310>  nata5-4@yandex.ru;
d)  <https://orcid.org/0000-0001-8635-5213>  sherlarisa@yandex.ru

*Corresponding author. E-mail: tatiana_8801@mail.ru

Address for correspondence: ul. Komsomolskaya, 34, Ekaterinburg, 620049, Russia
Tel.: +7 (343) 362-3043, fax: +7 (343) 374-5330

The paper studies the thermophysical properties of a Cu-Ti-C-B composite produced by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of an initial mixture of copper, titanium, boron carbide (B_4C), and carbon powders. The matrix of the composite is a supersaturated solid solution of titanium in a copper lattice with Cu_4Ti nanosized particles homogeneously precipitated under cooling. The matrix microhardness is 450 HV 0.1. Particles of titanium carbide (TiC) and titanium diboride (TiB_2) resulting from SHS are randomly distributed in the bulk of the composite. The microhardness of the regions with the predominance of TiC particles is 640 HV 0.1, and the microhardness of the regions with the predominance of TiB_2 particles is 900 HV 0.1. The average hardness of the composite is 60 HRC. Differential scanning calorimetry demonstrates a unified wide exothermic effect at temperatures ranging from 750 to 1000 °C, with an enthalpy of 148.6 J/g, associated with the exothermic reaction between residual titanium and boron carbide (B_4C), which did not react during SHS. The temperature dependences of density, thermal diffusivity, heat capacity, thermal conductivity, and the coefficient of linear thermal expansion are experimentally determined. The particles of the strengthening phases are found to reduce slightly the thermal properties of the composite compared to pure copper. It is shown that annealing at temperatures of 800 and 860°C decreases the level of residual stresses in the composite matrix.

Keywords: composite, self-propagating high-temperature synthesis, copper matrix, microstructure, heat capacity, thermal conductivity, linear thermal expansion, residual stresses

Acknowledgment

The study was financed by the RSF, grant No. 22-29-00188, <https://rscf.ru/project/22-29-00188/> "Development of Scientific and Technological Foundations for the Formation of Monolithic SHS Cu–Ti–C–B Composites with Tailored Functional Properties". The equipment of the Plastometriya shared research facilities at the Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, was used in the research.

References

1. Osintsev O.E., Fedorov V.N. *Med i mednye splavy. Otechestvennye i zarubezhnye marki: spravochnik* [Copper and Copper Alloys. Domestic and Foreign Grades: Reference Book]. Moscow, Innovatsionnoe Mashinostroenie Publ., 2016, 360 p. (In Russian).

2. Han S.Z., Semboshi S., Ahn J.H., Choi E.-A., Cho M., Kadoi Y., Kim K. & Lee J. Accelerating heterogeneous nucleation to increase hardness and electrical conductivity by deformation prior to ageing for Cu-4 at.% Ti alloy. *Philosophical Magazine Letters*, 2019, vol. 99, iss. 8, pp. 275–283. DOI: 10.1080/09500839.2019.1670879.
3. Maki K., Ito Y., Matsunaga H., Mori H. Solid-solution copper alloys with high strength and high electrical conductivity. *Scripta Materialia*, 2013, vol. 68, pp. 777–780. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.12.027.
4. Kolachev B.A., Elagin V.N., and Livanov V.A. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka tsvetnykh metallov i splavov* [Physical Metallurgy and Heat Treatment of Nonferrous Metals and Alloys]. Moscow, MISIS Publ., 2005, 427 p. (In Russian).
5. Gorsse S., Ouvrard B., Goune M., Poulon-Quintin A. Microstructural design of new high conductivity – high strength Cu-based alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 633, pp. 42–47. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.234.
6. Zhu C., Ma A., Jiang J., Li X., Song D., Yang D., Yuan Y., Chen J. Effect of ECAP combined cold working on mechanical properties and electrical conductivity of Conform-produced Cu–Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 582, pp. 135–140. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.007.
7. Volkov A.Yu., Antonov B.D., Patrakov E.I., Volkova E.G., Komkova D.A., Kalonov A.A., Glukhov A.V. 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, pp. 108276. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108276.
8. Merzhanov A.G. Theory of gasless combustion. *Arch. Procesow Spalania (Warsaw)*, 1974, vol. 5, No. 1, pp. 17–39.
9. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., and Merzhanov A.G. *Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov* [Powder Technology of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials: Textbook]. Moscow, Mashinostroenie–1 Publ., 2007. (In Russian).
10. Kim J.S., Dudina D.V., Kom J.C., Kwon Y.S., Park J.J., Rhee C.K. Properties of Cu-based 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: 10.1166/jnn.2010.1523.
11. Hoang O.N.T., Hoang V.N., Kim J.S., Dudina D.V. Structural investigations of TiC–Cu nanocomposites prepared by ball milling and spark plasma sintering. *Metals*, 2017, vol. 7, iss. 4, pp. 123. DOI: 10.3390/met7040123.
12. Liang Y.H., Wang H.Y., Yang Y.F., Wang Y.Y., Jiang Q.C. Evolution process of synthesis of TiC in the Cu–Ti–C system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 452, iss. 2, pp. 293–303. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.11.024.
13. 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, pp. 111606. DOI: 10.1016/j.matchar.2021.111606.
14. Pugacheva N.B., Nikolin Yu.V., Bykova T.M., Senaeva E.I. Influence of the chemical composition of the matrix on the structure and properties of monolithic SHS composites. *Obrabotka Metallov (Tekhnologiya, Oborudovanie, Instrumenty)*, 2021, vol. 23, No. 3, pp. 124–138. DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-124-138.
15. Pugacheva N.B., Nikolin Yu.V., Bykova T.M., Senaeva E.I. Structure and properties of a Cu–Ti–C–B composite. *Physics of Metals and Metallography*, 2022, vol. 123, No. 1, pp. 43–49. DOI: 10.1134/S0031918X22010100.
16. Pugacheva N.B., Nikolin Yu.V., Senaeva E.I. The structure and wear resistance of a Ti–Ni–Fe–C–B composite. *AIP Conf. Proc.*, 2019, vol. 2176, iss. 1, pp. 020007-1–020007-4. DOI: 10.1063/1.5135119.

17. Pugacheva N.B.; Bykova T.M., Senaeva E.I. Structure and character of destruction of the Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–B composite after abrasive wear. *Physics of Metals and Metallography*, 2022, vol. 123, No. 10, pp. 963–970. DOI: 10.1134/S0031918X22600920.
18. Pugacheva N.B., Orishich A.M, Volkova E.G., Makarov A.V., Senaeva E.I., Malikov A.G. Role of ultra-fine intermetallic particles and martensite in strengthening of AISI 321/Cu/Ti laser welded joint. *Material Characterization*, 2022, vol. 185, pp. 111702. DOI: 10.1016/j.matchar.2021.111702.
19. Neimark B.E., ed. *Fizicheskie svoystva staley i splavov, primenyaemykh v energetike* [Physical Properties of Steels and Alloys Used in Power Engineering: Reference Book]. Moscow, Leningrad, Energiya Publ., 1967, 240 p. (In Russian).
20. Golovin V.A., Krucher G.N. *Listy i lenty iz tyazhelykh tsvetnykh metallov* [Sheets and Tapes Made of Heavy Nonferrous Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, 384 p. (In Russian).
21. Goldschmidt H.J. *Interstitial Alloys*, London, Butterworths, 1967, 632 p.

Подана в журнал: 16.04.2023









УДК 669.017.16:536.02:536.4:536.6

DOI: 10.17804/2410-9908.2023.3.050-065

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВС КОМПОЗИТА Cu–Ti–C–B

Н. Б. Пугачева^{а)}, Т. М. Быкова^{б)}, * Е. И. Сенаева^{в)}, Л. С. Горюлева^{г)}

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт машиноведения имени Э. С. Горкунова УрО РАН,
ул. Комсомольская, 34, г. Екатеринбург, 620049, Российская Федерация*

- ^{а)}  <https://orcid.org/0000-0001-8015-8120>  nat@imach.uran.ru;
^{б)}  <https://orcid.org/0000-0002-8888-6410>  tatiana_8801@mail.ru;
^{в)}  <https://orcid.org/0000-0001-8625-2310>  nata5-4@yandex.ru;
^{г)}  <https://orcid.org/0000-0001-8635-5213>  sherlarisa@yandex.ru

*Ответственный автор. Электронная почта: tatiana_8801@mail.ru
Адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, г. Екатеринбург, Российская Федерация
Тел.: +7 (343) 362–30–43, факс: +7 (343) 374–53–30

Проведены исследования теплофизических свойств композита Cu–Ti–C–B, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) исходной смеси порошков меди, титана карбида бора B₄C и углерода. Матрица композита представляет собой пересыщенный твердый раствор титана в кристаллической решетке меди с гомогенно выделившимися при охлаждении наноразмерными частицами Cu₄Ti. Микротвердость матрицы составила 450 HV 0,1. Частицы карбида титана TiC и диборида титана TiB₂, образовавшиеся в результате СВС, хаотично распределены в объеме композита. Микротвердость участков с преобладанием частиц TiC составила 640 HV 0,1, а участков с преобладанием частиц TiB₂ – 900 HV 0,1. Средняя твердость композита 60 HRC. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлен единый широкий экзотермический эффект в интервале температур 750–1000 °C с энтальпией 148,6 Дж/г, связанный с протеканием экзотермической реакцией между остаточными титаном и карбидом бора B₄C, непрореагировавшими в ходе СВС. Экспериментально определены температурные зависимости плотности, теплопроводности, теплоемкости, теплопроводности, коэффициента линейного теплового расширения. Установлено, что частицы упрочняющих фаз незначительно снижают теплофизические свойства композита по сравнению с чистой медью. Показано, что отжиги при температурах 800 и 860 °C снижают уровень остаточных напряжений в матрице композита.

Ключевые слова: композит, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, медная матрица, микроструктура, теплоемкость, теплопроводность, линейное тепловое расширение, остаточные напряжения

1. Введение

Медь является уникальным металлом благодаря низкому электрическому сопротивлению, поэтому она выбрана в качестве эталона для измерения электропроводящих свойств различных материалов (International Annealed Copper Standard) [1–3]. Именно поэтому медь используется главным образом в электротехнике, в гораздо меньшей степени она используется в машиностроении, строительстве и транспорте. Недостатком чистой меди являются низкие прочностные свойства, которые зависят от вида технологической обработки. Например, бескислородная медь марки M00б характеризуется тем, что в деформированном состоянии $\sigma_b = 340–450$ МПа, а в отожженном состоянии $\sigma_b = 220–245$ МПа [4]. Одним из путей повышения прочности медных сплавов является создание новых композиционных материалов

с медной матрицей [2, 3, 5–7]. Такие композиты предназначены для деталей и элементов конструкций электротехнического и теплообменного назначения. Особый интерес представляет использование медной матрицы при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС). Этот процесс основан на проведении экзотермических химических реакций взаимодействия исходных реагентов, в результате которых образуются твердые химические соединения (карбиды, нитриды, бориды, оксиды и т. п.) и материалы на их основе [8–10]. Основными реагентами в СВС-процессах являются порошки металлов и неметаллов, а конечными продуктами – порошки, спеченные массивные (монокристаллические) материалы или покрытия.

Преимущества технологии СВС заключаются в существенном снижении затрат электроэнергии для нагрева до высоких температур, т. к. работает тепло, выделяемое реакцией горения, в использовании простого малогабаритного оборудования и реализации больших скоростей процесса [11, 12]. Формирующиеся в результате СВС композиты отличаются повышенной прочностью и износостойкостью [13–15]. Особенность применения меди в качестве матричного металла состоит в ее относительно невысокой температуре плавления (1083 °С), что обеспечивает жидкотекучесть металлической составляющей композита, а значит и высокую плотность формируемой структуры по сравнению с железной или железоникелевой матрицей.

Выполненные ранее исследования показали, что СВС-композиты системы Cu–Ti–C–B обладают высокой твердостью, прочностью и износостойкостью [15–17]. Эти свойства обеспечивают частицы упрочняющих фаз, формирующихся в результате синтеза в медной матрице. Исследования теплофизических свойств таких композитов до сих пор неизвестны.

Цель данного исследования заключается в определении влияния структуры и фазового состава СВС-композита Cu–Ti–C–B на комплекс теплофизических свойств.

2. Материалы и методы исследования

2.1. Материалы

Исследованные монокристаллические композиты Cu–Ti–C–B получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме безгазового твердофазного горения с последующим горячим прессованием. Для формирования матрицы исследованных композитов использовали порошок меди марки ПМС-1 с содержанием меди 99,5 мас.% (рис. 1 а). В качестве терморреагирующих компонентов (ТРК) были выбраны порошки Ti (99,5 масс.% Ti), C и V₄C (рис. 1 б, в). Экзотермические реакции, происходящие между компонентами ТРК при их нагреве, повышают температуру всей порошковой смеси вплоть до температур плавления ее составляющих. Основными экзотермическими реакциями являются:



Расчет процентного содержания ТРК в составе исходной порошковой смеси производился из условия осуществления реакций (1) и (2) в стехиометрических пропорциях. Доля ТРК в исходной смеси составляла 30 %.

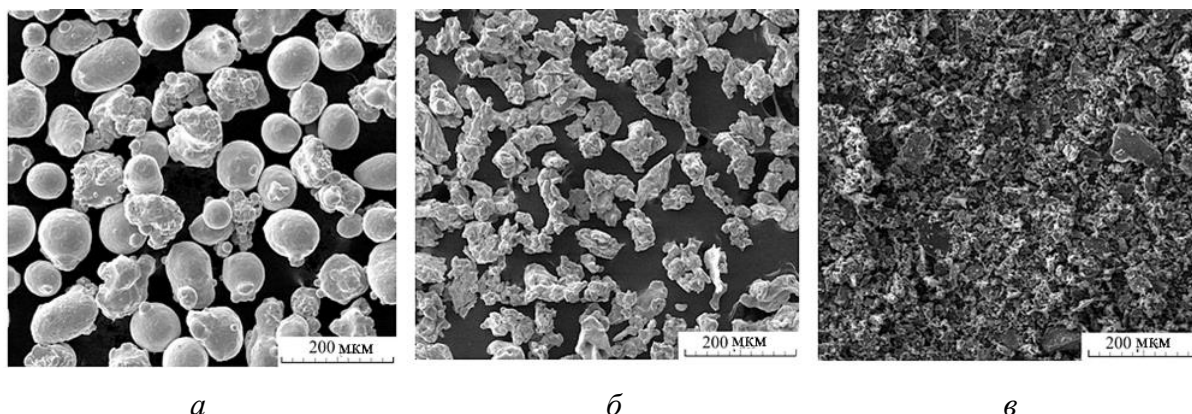


Рис. 1. Морфология порошков, использованных для синтеза композита Cu–Ti–C–В:
Cu (а); Ti (б); V₄C (в)

Исходные порошки перемешивали в шаровой мельнице, затем засыпали в трубу из стали марки Ст3, выполняющую одновременно роль реактора открытого типа и внешней оболочки заготовки. Затем заготовку помещали в электрическую печь и нагревали до температуры начала экзотермических реакций (1000 °С). Сразу после завершения процесса синтеза проводили горячее компактирование – прессование на гидравлическом прессе при температуре 900 °С под нагрузкой 250 МПа (рис. 2 а). В результате получили монолитные сэндвич-пластины, состоящие из наружной стальной оболочки, внутри которой сформировался композит Cu–Ti–C–В (рис. 2 а).



Рис. 2. Внешний вид сэндвич-пластины (а) и ее поперечное сечение (б);
1– композит Cu–Ti–C–В, 2 – стальная оболочка

2.2. Методы исследования

Микроструктуру, химический и фазовый составы полученных композитов исследовали на поперечных срезах полученных заготовок (рис. 2 б) с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионной приставкой Oxford. Фазовый рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu в $K\alpha$ излучении хрома. Остаточные напряжения I рода определяли стандартизованным методом « $\sin^2\psi$ » по рентгеновской линии (220) для меди. Твердость композита измеряли на твердомере TP 5006 методом Роквелла по шкале HRC, микротвердость – на твердомере Leica при

нагрузках 100 и 300 г. Плотность d определяли по результатам взвешивания на аналитических весах Ohaus Pioneer PA 214 образцов размерами $7 \times 7 \times 20$ мм и расчетов по формуле

$$d = m/V, \quad (4)$$

где m – масса композита, V – объем образца.

Для термического анализа образцов композита использовали прибор синхронного термического анализа Netzsch STA 409. Температурная программа включала нагрев от комнатной температуры до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10\text{ }^\circ/\text{мин}$. Образцы размерами $10 \times 10 \times 3$ мм помещали в тигли из Al_2O_3 . Измерения температуропроводности $a(T)$ выполняли методом лазерной вспышки на автоматизированном экспериментальном приборе LFA 457 фирмы Netzsch. Образец устанавливали на специальный держатель и помещали в электропечь с карбидокремневыми нагревателями и инертной атмосферой. Нагрев нижней части образца производился лазерным импульсом длительностью $0,5$ мс. Изменение температуры верхней части образца регистрировали InSb ИК-детектором. Результаты измерений $a(T)$ усредняли по трем «выстрелам» на каждой точке. Измерения проводили в режиме нагрева в интервале температур от комнатной до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Теплопроводность рассчитывали по известному соотношению

$$\lambda = c_p \cdot a \cdot d, \quad (5)$$

где λ – теплопроводность, a – коэффициент температуропроводности, d – плотность, c_p – теплоемкость.

Температурная зависимость плотности $d(T)$ была найдена из уравнения

$$d(T) = d_0/(1+3\alpha T), \quad (6)$$

где d_0 – плотность при комнатной температуре, α – температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), который определяли на dilatометре Netzsch DIL 402C с использованием высокочувствительного датчика-преобразователя линейного перемещения. Исследование теплового расширения проводили с постоянной скоростью нагрева $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере высокочистого гелия.

3. Результаты исследования и обсуждение

3.1. Микроструктура, химический и фазовый составы композита

При формировании композита плавление меди начинается одновременно с синтезом, поэтому горячее компактирование после окончания синтеза обеспечивает формирование плотного композита без пор в центральной части сэндвич-пластины. Химический состав (таблица 1) определен усреднением результатов сканирования 10 участков поверхности шлифа (рис. 2 б) площадью 2×2 мм.

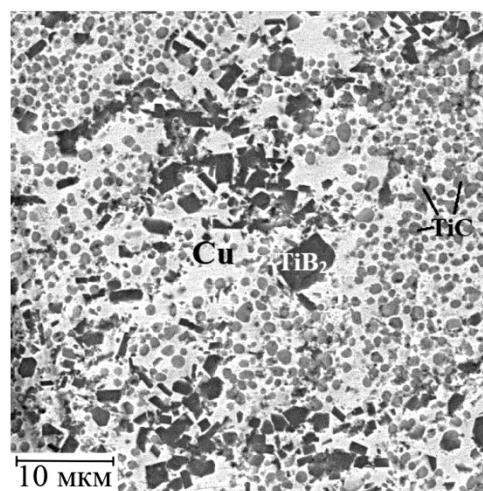
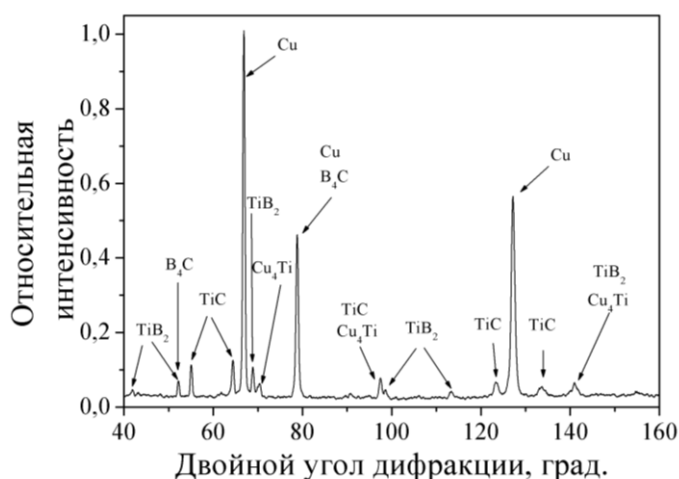
Таблица 1

Химический состав композита, масс.%

В	С	Ti	Cu
8–9	5–6	23–25	остальное

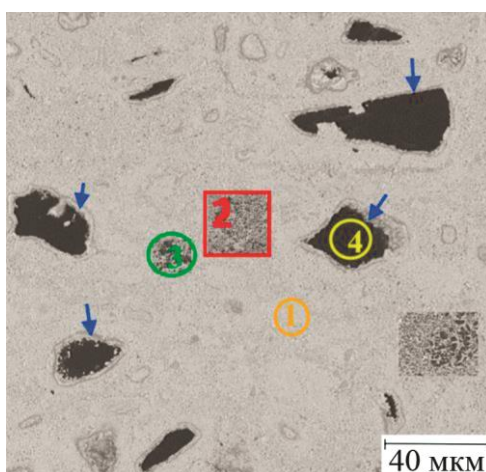
Металлическая матрица композита Cu–Ti–C–В представляет собой твердый раствор на основе меди, в кристаллической решетке которой растворено небольшое количество титана. Упрочняющими фазами являются образовавшиеся в результате синтеза частицы карбида титана TiC и диборида титана TiB₂. По результатам фазового рентгеноструктурного анализа

в композите Cu–Ti–C–B зафиксированы четыре фазы: Cu, TiC, TiB₂ и B₄C (рис. 3 а). Частицы серого цвета глобулярной формы соответствуют соединению TiC, а частицы черного цвета правильной огранки соответствуют по химическому составу соединению TiB₂ (рис. 3 б). Частицы карбида титана TiC имеют размеры от 0,1 до 1,5 мкм, их количество составило около 14 масс.%, а частицы диборида титана TiB₂ – от 0,5 до 3,0 мкм, их количество составило 7 масс.%. В композите обнаружены частицы непрореагировавшего карбида бора B₄C (обозначено цифрой 4 на рис. 3 в), количество которого составило не более 2,0 масс.%. Вокруг частиц B₄C зафиксированы прослойки титана (обозначены стрелками на рис. 3 в), общее количество титана составило около 1,5 масс.%.
Согласно диаграмме состояния системы Cu–Ti [20] максимальная растворимость Ti в кристаллической решетке меди составляет 8 ат.% при температуре 885 °С, а при комнатной температуре она не превышает 0,4 ат.%. При охлаждении композита Cu–Ti–C–B после синтеза избыточный титан уходит из пересыщенного твердого раствора на основе меди и образует наноразмерные частицы Cu₄Ti, морфология которых была изучена ранее в работе [18]. Общее количество частиц Cu₄Ti очень мало, их размеры в среднем составляют 10 нм, поэтому на дифрактограмме им соответствуют рефлексы весьма малой интенсивности (рис. 3 а).



а

б



в

Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы (а) и микроструктура (б, в) композита Cu–Ti–C–B (цифрами на рис. в отмечены участки микроанализа, стрелками – прослойки титана)

Таблица 2

Химический состав структурных составляющих композита Cu–Ti–C–B на участках, отмеченных на рис. 3 в, масс. %

№ участка	Ti	C	B	Cu
1	32	3	0	Balance
2	24	20	7	
3	25	8	23	
4	0	23	77	0

На границе внешней стальной оболочки и композита при температуре СВС медь и титан диффундируют в сталь, а железо из стали проникает в композит, формируется диффузионная зона шириной около 40 мкм (рис. 4 а). За счет диффузионных процессов образуется единая сэндвич-пластина с прочной связью между стальной оболочкой и сформировавшимся композитом. Концентрация элементов плавно меняется по ширине диффузионной зоны (рис. 4 б).

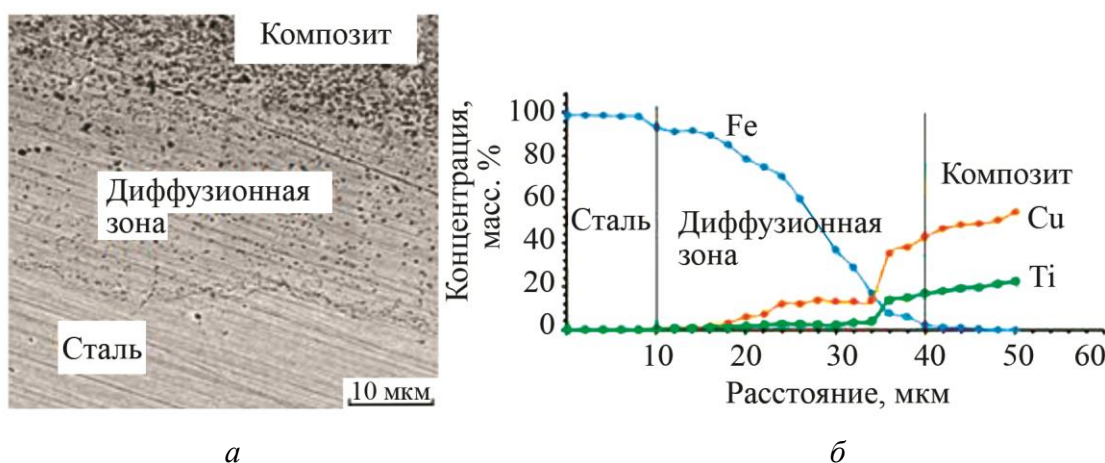


Рис. 4. Микроструктура диффузионной зоны на границе сталь/композит (а) и распределение химических элементов по ширине диффузионной зоны (б)

3.2. Микротвердость

Микротвердость медной матрицы композита Cu–Ti–C–B (обозначена цифрой 1 на рис. 3 в) колеблется от 397 до 513 HV 0,1, среднее значение составило 450 HV 0,1. Такие значения микротвердости обусловлены присутствием наноразмерных частиц Cu₄Ti в твердом растворе на основе меди. Микротвердость участков композита с преобладанием частиц TiC (участок 2 на рис. 3 в) изменяется от 590 до 760 HV 0,1 и в среднем составила 640 HV 0,1. Области композита с преобладанием частиц TiB₂ (участок 3 на рис. 3 в) характеризуются микротвердостью от 790 до 1000 HV 0,1 (среднее значение 900 HV 0,1). Участки с непрореагировавшими по реакции (2) частицами карбида бора B₄C (обозначены 4 на рис. 3 в) имеют микротвердость 1400 HV 0,1. На границе композита с наружной стальной оболочкой образовалась диффузионная зона, в которой микротвердость меняется плавно от 200 HV 0,1 в стальной оболочке до 420–650 HV 0,1 в композите (рис. 5).



Рис. 5. Распределение микротвердости на границе стальной оболочки и композита Cu–Ti–C–B

3.3. Теплофизические свойства композита

Дифференциальная сканирующая (ДСК) калориметрия показала, что исследованный композит характеризуется широким экзотермическим эффектом в температурном интервале 600–1000 °С с энтальпией 60 Дж/г (рис. 6). Наиболее вероятно, что это связано с протеканием экзотермической реакции (2), в которой участвуют непрореагировавшие частицы карбида бора B_4C и остаточный титан, расположенный вокруг этих частиц.

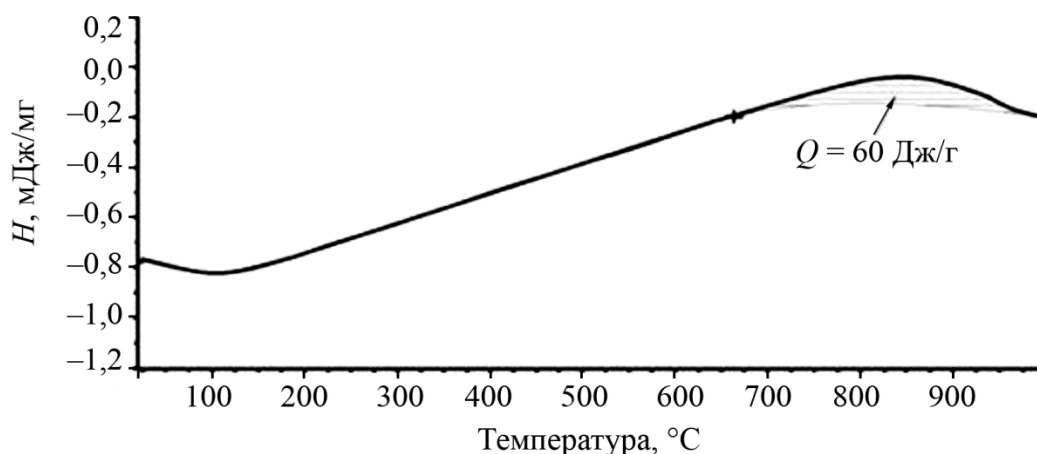


Рис. 6. ДСК-кривая композита Cu–Ti–C–B

Плотность композита с медной матрицей при комнатной температуре составила $6,7 \text{ г/см}^3$. Для сравнения: плотность чистой меди составляет $8,98 \text{ г/см}^3$ [19]. Более легкие компоненты композита – TiC , TiB_2 и B_4C – снижают его плотность. При температуре около 700 °С (973 К) на температурной зависимости плотности композита наблюдали перегиб (рис. 7 а). Выше этой температуры скорость изменения плотности немного увеличилась. При комнатной температуре температуропроводность композита Cu–Ti–C–B составила $13 \text{ мм}^2/\text{с}$. Это на порядок меньше температуропроводности чистой меди ($117,5 \text{ мм}^2/\text{с}$) [19]. На температурной зависимости температуропроводности (а) максимальные значения зафиксированы при температурах 800–873 К и 973–1073 К (рис. 7 б).

Теплоемкость композита при комнатной температуре $0,297 \text{ Дж/г}\cdot\text{град}$, что на 20 % меньше теплоемкости чистой меди ($0,389 \text{ Дж/г}\cdot\text{град}$) и в 2–3 раза меньше теплоемкости сталей, никелевых и титановых сплавов [19]. При нагреве композита теплоемкость незначительно увеличивается (рис. 7 с). Максимальные значения зафиксированы при температуре 873 К (600 °С) и 1073 К (800 °С). Теплопроводность композита при комнатной температуре,

рассчитанная по формуле (5), составила 45 Вт/м·град, что на порядок ниже теплопроводности чистой меди (386 Вт/м·град), но в 2–4 раза выше теплопроводности сталей, никелевых и титановых сплавов [19]. Теплопроводность композита плавно увеличилась при нагреве до 800 К, максимальные значения зафиксированы при температурах 873 К (600 °С) и 1073 К (800 °С) (рис. 7 д). Частицы упрочняющих фаз TiC, TiB₂ и Cu₄Ti снижают теплофизические свойства меди, но в целом эти свойства остаются на высоком уровне по сравнению со сталями, никелевыми и титановыми сплавами.

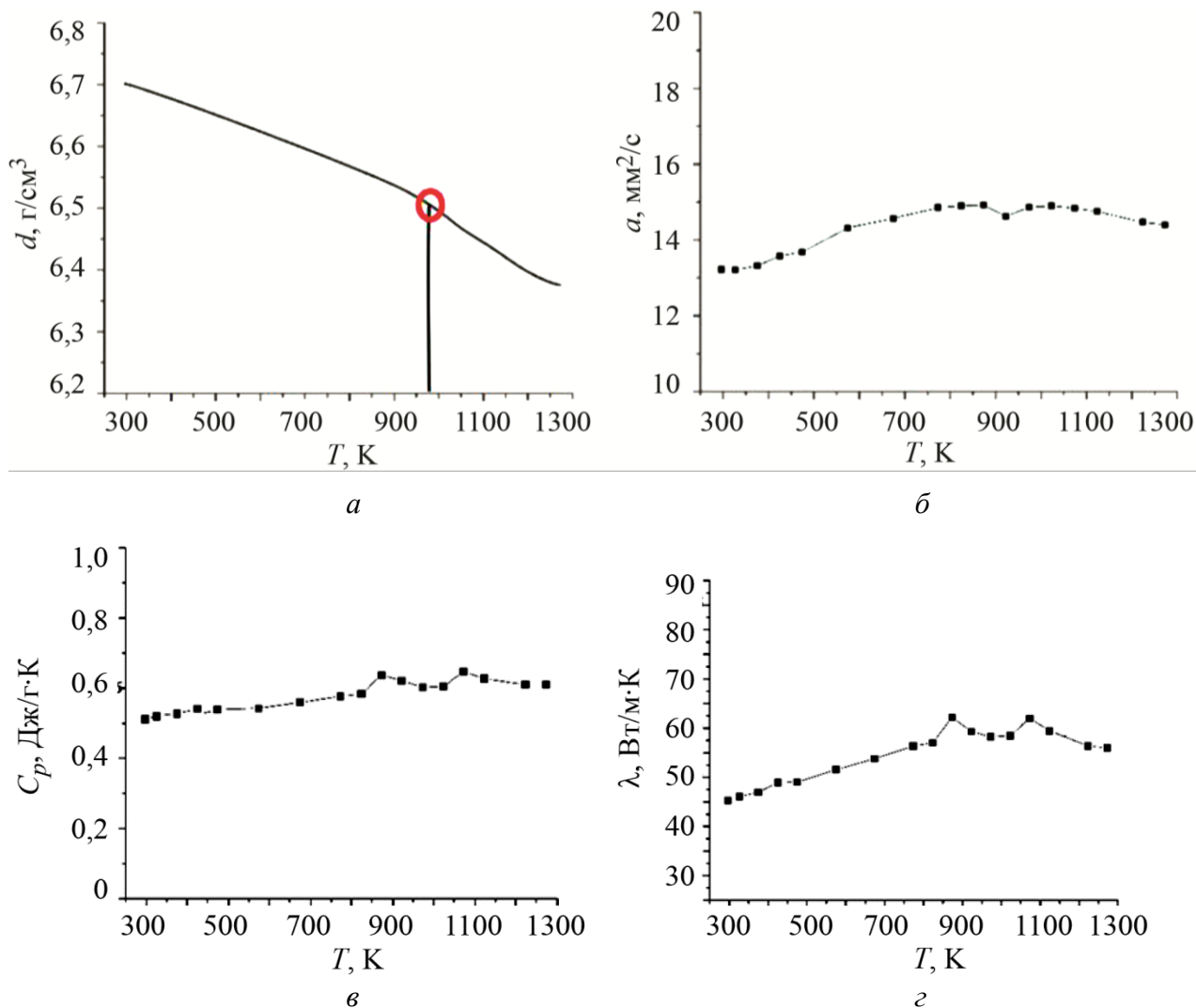


Рис. 7. Температурные зависимости теплофизических свойств композита Cu–Ti–C–B: плотность (а); температуропроводность (б); теплоемкость (в); теплопроводность (г)

Дилатометрический анализ показал, что при нагреве выше температуры 615 °С происходит существенное изменение длины образца (рис. 8). ТКЛР (α) композита в интервале температур 23–100 °С составил в среднем $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что почти в 15 раз меньше коэффициента теплового расширения чистой меди и бронз [19]. Если для чистой меди характерно скачкообразное увеличение α при нагреве до 200 °С [20], то исследованный композит показал более стабильные значения ТКЛР при увеличении температуры. При нагреве α меняется по линейному закону, при температуре 680 °С увеличивается угол наклона температурной зависимости α (рис. 8). В диапазоне температур от 600 до 1000 °С на температурной зависимости линейного удлинения образца явно выражены два максимума (760 и 860 °С) и мини-

мум (810 °С). Эти три температуры были выбраны для проведения отжигов с целью определения изменения микроструктуры и фазового состава композита.

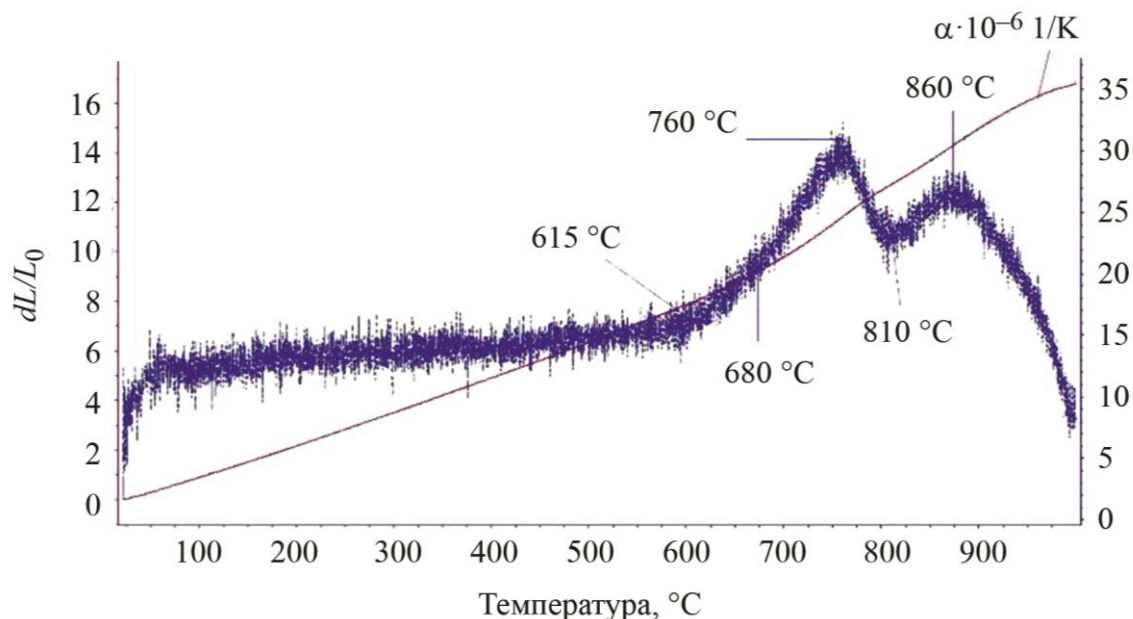
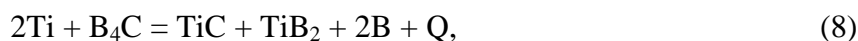


Рис. 8. Температурное расширение композита Cu–Ti–C–B

Отжиги проводили на образцах размерами 10×10×5 мм с выдержкой 1 час и последующим охлаждением на воздухе. Фазовый рентгеноструктурный анализ не выявил появления новых фаз или растворения присутствующих в композите (рис. 9). После отжига при температуре 760 °С заметно увеличились интенсивности дифракционных максимумов упрочняющих фаз TiC, TiB₂ и Cu₄Ti (рис. 9 а). Интенсивность дифракционных максимумов TiC и TiB₂ несколько уменьшилась при увеличении температуры отжига до 810 и 860 °С (рис. 9 б и в), но осталась больше, чем у исходных композитов (рис. 3 а). После отжига при конечной температуре нагрева при ДСК-анализе (1100 °С на рис. 6) интенсивность дифракционных максимумов упрочняющих фаз уменьшается и становится минимальной, что свидетельствует о частичном их растворении в кристаллической решетке на основе меди.

Отжиг при 760 °С не изменил величину остаточных напряжений, при температуре отжига 810 °С остаточные напряжения уменьшились до –170 МПа, а при температуре отжига 860 °С они уменьшились до –100 МПа (табл. 3). Исследования фазового состава и структуры композита Cu–Ti–C–B после отжигов при выбранных температурах показали, что экзотермическая реакция между остаточными титаном и карбидом бора протекает ступенчато:



а затем



Об этом свидетельствует наличие свободного бора в композите Cu–Ti–C–B после отжига при 810 °С (рис. 10 а). После отжига при 860 °С ни остаточного карбида бора, ни свободного бора в композите не обнаружено. На участках бывшего остаточного карбида бора зафиксированы частицы TiB₂ (обозначены стрелкой на рис. 10 б).

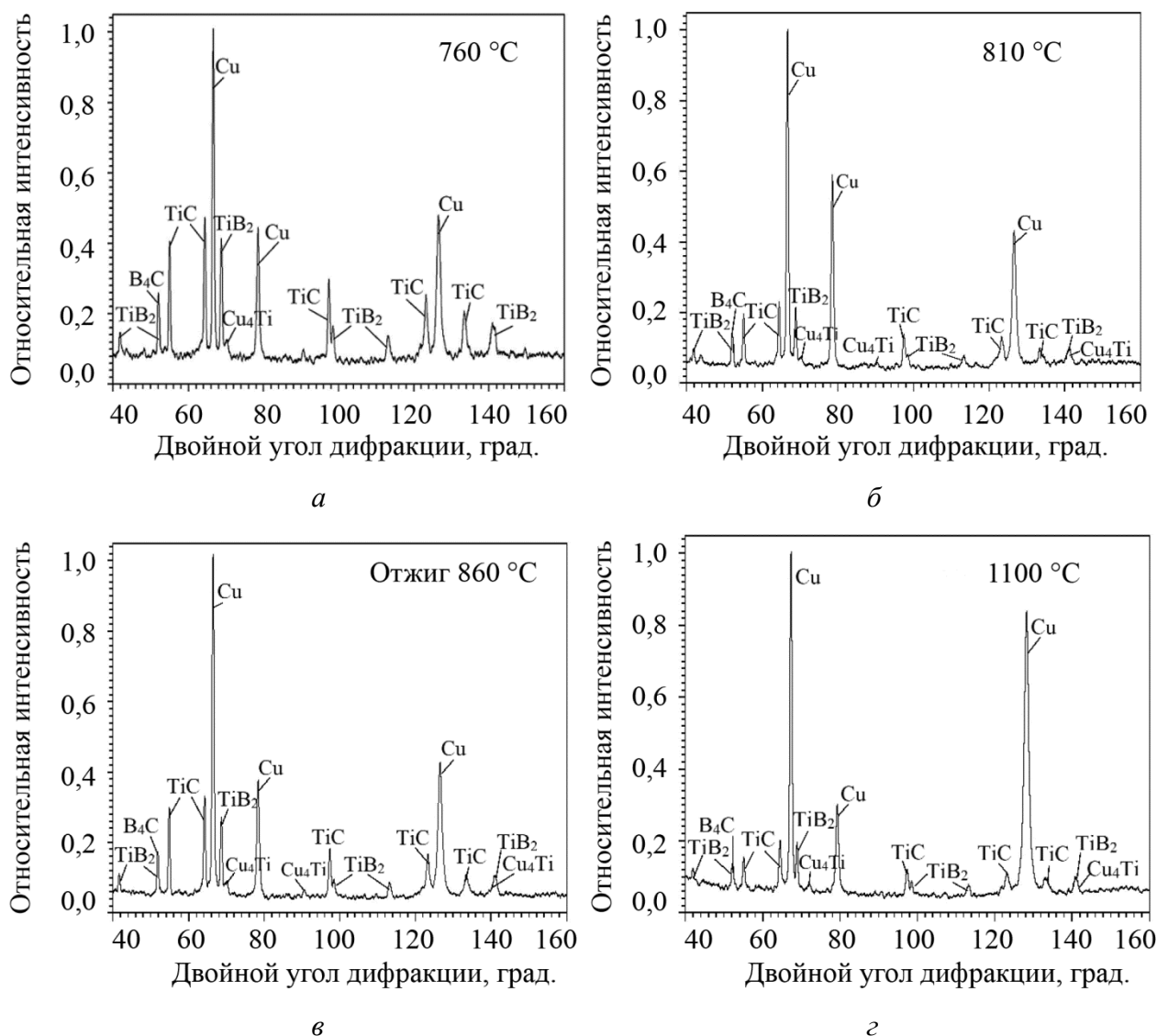


Рис. 9. Фрагменты дифрактограмм композита Cu–Ti–C–B после отжигов: 760 °C (а); 810 °C (б); 860 °C (в); 1100 °C (г)

Параметр решетки твердого раствора на основе меди незначительно увеличивается при повышении температуры отжига (табл. 3), что свидетельствует о частичном растворении упрочняющих фаз в кристаллической решетке меди. После отжигов композита при 760 и 810 °C твердость увеличивается, а после отжига при 860 °C немного уменьшается, но остается выше, чем у исходного образца (табл. 3).

Таблица 2

Изменение параметра решетки медной матрицы, величины остаточных напряжений и твердости после отжигов композита Cu–Ti–C–B при разных температурах

№	Температура отжига в течение 1 ч, °C	a , Å	$\sigma_{ост}$, МПа	HV 0,3
1	Исходное состояние композита	3,622	-200	436
2	760	3,627	-200	476
3	810	3,627	-170	485
4	860	3,628	-100	462

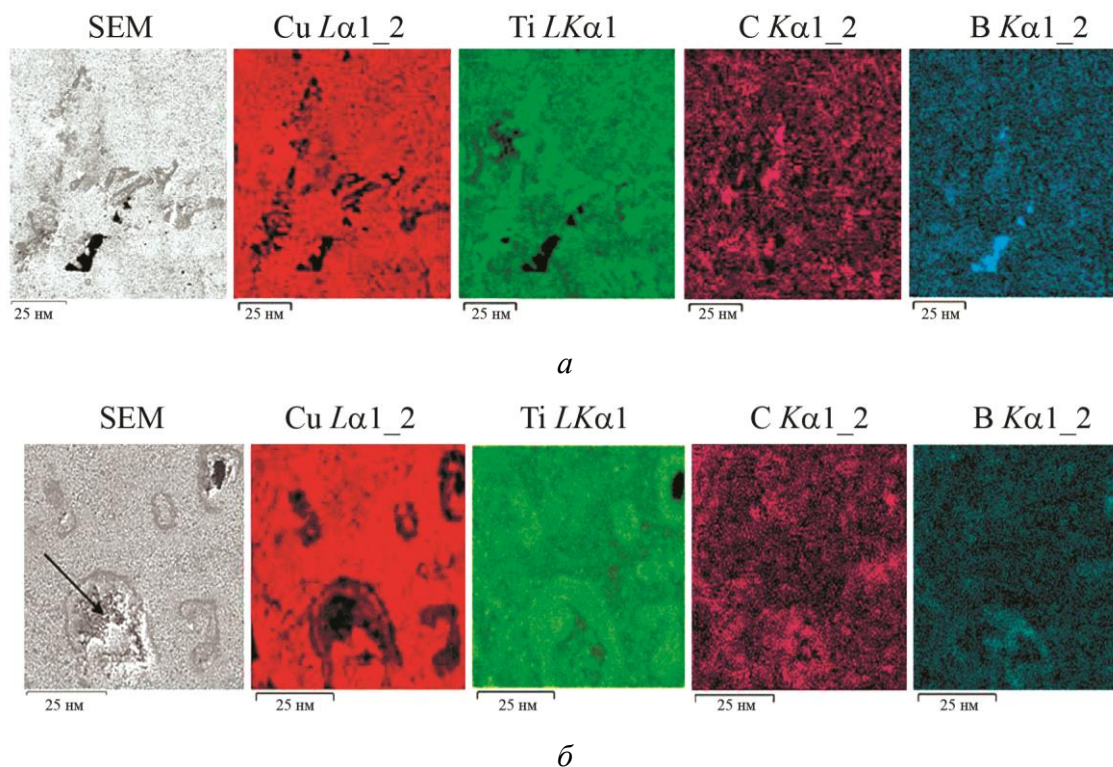


Рис. 10. Микроструктура и распределение элементов в композите после отжига в течение 1 ч: 810 °С (а); 860 °С (б)

Характер изменения микротвердости композита Cu–Ti–C–B при нагрузке 300 г после отжигов при температурах 760, 810 и 860 °С (табл. 2) свидетельствует о протекании двух конкурирующих процессов при нагреве: с одной стороны, происходит растворение частиц упрочняющих фаз, в первую очередь наноразмерных интерметаллидов Cu_4Ti , с другой – дисперсионное твердение за счет образования частиц TiB_2 и TiC в результате экзотермических реакций (8) и (9).

4. Заключение

В результате выполненных исследований были получены следующие результаты.

Композит Cu–Ti–C–B, полученный методом СВС, состоит из матрицы Cu+ Cu_4Ti и армирующих частиц TiC и TiB_2 .

Отличительной особенностью формирования композита является плавление меди практически одновременно с инициализацией СВС. В окружении жидкой фазы некоторые частицы B_4C не успели прореагировать с титаном, поэтому в структуре композита присутствуют единичные частицы B_4C , окруженные титановыми прослойками.

При нагреве композита происходит экзотермическая реакция взаимодействия остаточных частиц B_4C с окружающим их титаном. Дополнительные отжижки композита при температурах 810–860 °С позволяют удалить остаточные частицы B_4C в композите Cu–Ti–C–B и снизить уровень остаточных напряжений в матрице.

Упрочняющие фазы уменьшают плотность и снижают показатели теплопроводности по сравнению с чистой медью, но эти показатели существенно выше по сравнению со сталями, никелевыми и титановыми сплавами. Температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности обусловлены процессами растворения наноразмерных частиц Cu_4Ti и образования упрочняющих фаз TiC и TiB_2 при экзотермической реакции между остаточными титаном и карбидом бора.

Благодарности

Исследования выполнены за счет гранта РНФ № 22-29-00188, <https://rscf.ru/project/22-29-00188/> «Разработка научных и технологических основ формирования монолитных СВС-композитов системы Cu–Ti–C–B с заданными функциональными свойствами». Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Пластометрия» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института машиноведения им. Э. С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук.

Литература

1. Осинцев О. Е., Федоров В. Н. Медь и медные сплавы: отечественные и зарубежные марки : справочник. – 2-е изд. – М. : Инновационное машиностроение, 2016. – 360 с.
2. Accelerating heterogeneous nucleation to increase hardness and electrical conductivity by deformation prior to ageing for Cu-4 at. % Ti alloy / S. Z. Han, S. Semboshi, J. H. Ahn, E.-A. Choi, M. Cho, Y. Kadoi, K. Kim & J. Lee // Philosophical Magazine Letters. – 2019. – Vol. 99, iss. 8. – P. 275–283. – DOI: 10.1080/09500839.2019.1670879.
3. Solid-solution copper alloys with high strength and high electrical conductivity / K. Maki, Y. Ito, H. Matsunaga, H. Mori // Scripta Materialia. – 2013. – Vol. 68 (10). – P. 777–780. – DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.12.027.
4. Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : МИСИС, 2005. – 427 с.
5. Microstructural design of new high conductivity – high strength Cu-based alloy / S. Gorsse, B. Ouvrard, M. Goune, A. Poulon-Quintin // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 633. – P. 42–47. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.234.
6. Effect of ECAP combined cold working on mechanical properties and electrical conductivity of Conform-produced Cu–Mg alloys / C. Zhu, A. Ma, J. Jiang, X. Li, D. Song, D. Yang, Y. Yuan, J. Chen. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 582.– P. 135–140. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.007.
7. Abnormally high strength and low electrical resistivity of the deformed Cu/Mg–composite with a big number of Mg–filaments / A. Yu Volkov, B. D. Antonov, E. I. Patrakov, E. G. Volkova, D. A. Komkova, A. A. Kalonov, A. V. Glukhov // Materials & Design. – 2020. – Vol. 185. – P. 108276. – DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108276.
8. Merzhanov A. G. Theory of gasless combustion // Arch. Procesow Spalania (Warsaw). – 1974. – Vol. 5, No. 1. – P. 17–39.
9. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М. : Машиностроение–1, 2007. – 471 с.
10. Properties of Cu-based nanocomposites produced by mechanically-activated self-propagating high-temperature synthesis and spark–plasma sintering / J. S. Kim, D. V. Dudina, J. C. Kom, Y. S. Kwon, J. J. Park, C. K. Rhee // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2010. – Vol. 10, No. 1. – P. 252–257. – DOI: 10.1166/jnn.2010.1523.
11. Structural investigations of TiC–Cu nanocomposites prepared by ball milling and spark plasma sintering / O. N. T. Hoang, V. N. Hoang, J. S. Kim, D. V. Dudina // Metals. – 2017. – Vol. 7, iss. 4. – P. 123. – DOI: 10.3390/met7040123.
12. Evolution process of synthesis of TiC in the Cu–Ti–C system / Y. H. Liang, H. Y. Wang, Y. F. Yang, Y. Y. Wang, Q. C. Jiang // Journal of Alloys and Compounds. – 2008 – Vol. 452, iss. 2. – P. 293–303. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.11.024.
13. 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. – P. 111606. – DOI: 10.1016/j.matchar.2021.111606.

14. Влияние химического состава матрицы на структуру и свойства монолитных СВС-композитов / Н. Б. Пугачева, Ю. В. Николин, Т. М. Быкова, Е. И. Сенаева // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2021. – Т. 23, № 3.– P. 124–138. – DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-124-138.
15. Structure and properties of a Cu–Ti–C–B composite / N. B. Pugacheva, Yu. V. Nikolin, T. M. Bykova, E. I. Senaeva // *Physics of Metals and Metallography*. – 2022. – Vol. 123, No. 1. – P. 43–49. – DOI: 10.1134/S0031918X22010100.
16. Pugacheva N. B., Nikolin Yu. V., Senaeva E. I. The structure and wear resistance of a Ti–Ni–Fe–C–B composite // *AIP Conf. Proc.* – 2019. – Vol. 2176, iss. 1. – P. 020007-1–020007-4. – DOI: 10.1063/1.5135119.
17. Pugacheva N. B., Bykova T. M., Senaeva E. I. Structure and character of destruction of the Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–B composite after abrasive wear // *Physics of Metals and Metallography*. – 2022. – Vol. 123, No. 10. – P. 963–970. – DOI: 10.1134/S0031918X22600920.
18. Role of ultra-fine intermetallic particles and martensite in strengthening of AISI 321/Cu/Ti laser welded joint / N. B. Pugacheva, A. M. Orishich, E. G. Volkova, A. V. Makarov, E. I. Senaeva, A. G. Malikov // *Material Characterization*. – 2022. – Vol. 185. – P. 111702. – DOI: 10.1016/j.matchar.2021.111702.
19. Физические свойства сталей и сплавов, применяемых в энергетике : справочник / под ред. Б. Е. Неймарка. – Москва; Ленинград : Энергия, 1967. – 240 с.
20. Головин В. А., Кручер Г. Н. Листы и ленты из тяжелых цветных металлов. – М. : Металлургия, 1985. – 383 с.
21. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения : в 2 вып. / пер. с англ. С. Н. Горина и Б. А. Клыпина ; под ред. Н. Т. Чеботарева. – Москва : Мир, 1971. – Вып. 1. – 424 с.