



## Physical Model of the Process of Obtaining a Composite Material Based on the Powder System "Metal – Carbon Nanotubes" by the Method of Electrocontact Sintering

Vadim KOVTUN<sup>1</sup>, Mitko MIHOVSKI<sup>2</sup>, Vladimir PASOVETS<sup>3</sup>,  
Yury PLESKACHEVSKY<sup>4</sup>, Yordan MIRCHEV<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Gomel Branch University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus; Gomel, Belarus

Phone: +375 232 461313, Fax: +375 232 460000; e-mail: [vadimkov@yandex.ru](mailto:vadimkov@yandex.ru)

<sup>2</sup> Institute of Mechanics of the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria; e-mail: [mirchev@imbm.bas.bg](mailto:mirchev@imbm.bas.bg)

<sup>3</sup> University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus; Minsk, Belarus; e-mail: [pasovets\\_v@mail.ru](mailto:pasovets_v@mail.ru)

<sup>4</sup> National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: [pleskachevsky@bntu.by](mailto:pleskachevsky@bntu.by)

### Abstract

The physical model of the process of obtaining a composite material based on the powder system "metal – carbon nanotubes" by the method of electrocontact sintering was developed. This model reveals the relationship between the shape and size of the initial components, the modes of technological impact on the powder system and the structure formation of the composite material. The mechanical properties of the composite material are improved due to the intercalation mechanism, the load transfer mechanism, the generation of dislocations by the mismatch in the coefficient of thermal expansions between the matrix and reinforcements, Orowan looping and Hall–Petch strengthening by grain refinement.

**Keywords:** physical model, structure formation, carbon nanotubes, composite material, copper powder, strengthening, mechanical properties, powder metallurgy, electrocontact sintering.

## Физическая модель процесса получения композиционного материала на основе порошковой системы «металл – углеродные нанотрубки» методом электроконтактного спекания

Вадим КОВТУН, Митко МИХОВСКИ, Владимир ПАСОВЕЦ,  
Юрий ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ, Йордан МИРЧЕВ

### 1. Введение

Дисперсно-упрочненные композиционные материалы содержат матрицу, в качестве основного несущего элемента, в которую вводятся дисперсные, равномерно распределенные на заданном расстоянии друг от друга частицы, не взаимодействующие с металлической основой при рабочих температурах и не растворяющиеся в ней вплоть до температуры плавления фаз. При этом наблюдается рост прочности композитов при уменьшении как размера частиц наполнителя, так и расстояния между ними. В общем случае при выборе упрочняющих фаз необходимо обращать внимание на их стабильность в контакте с матрицей или другими наполнителями. Высокая термическая стабильность частиц упрочняющей фазы в большинстве случаев свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия с металлом матрицы с образованием новых фаз.

Оправданным при получении материалов на основе медной матрицы является использование в качестве упрочняющих фаз различных аллотропных модификаций углерода, которые не взаимодействуют с медью даже при высоких температурах [1]. При этом максимальный эффект упрочнения достигается при достаточно малых размерах частиц упрочняющей фазы порядка 100 нм [2], а среднее расстояние между частицами наполнителя должно находиться в интервале 0,1...1 мкм при условии их равномерного распределения в матрице [3, 4].

Современные представления механики деформируемых сплошных сред основанные на том, что пластическая деформация осуществляется за счет сдвига дислокаций под действием прикладываемой нагрузки, несомненно, имеют корректную постановку для описания свойств однородной среды в рамках определенной модели [5 – 8]. Однако вопросы теоретического описания структурно-неоднородных порошковых систем, содержащих в своем составе микро- и наноразмерные компоненты, остаются не изученными. При этом, кроме исходных компонентов, порошковые композиционные материалы содержат воздушные поры, что также усложняет задачу. Таким образом, композиционные материалы на основе порошковых систем «металл – наноструктуры углерода» можно рассматривать как матричную среду [9, 10] в которой поровые и наноконструктивные кластеры дискретно распределены в непрерывной твердой фазе.

В работах [11, 12] показано, что переход от дискретной порошковой системы к макроскопической однородной среде осуществляется на мезоуровне, используя понятия элементарного объема. При этом необходимо сделать допущение, что выделенные элементарные объемы имеют одинаковые свойства. Данное допущение можно считать корректным при рассмотрении отдельных структурных элементов на любой стадии получения материала.

Процессы деформации и упрочнения порошковой системы, содержащей в своем составе металлическую матрицу и наноразмерный наполнитель, могут быть описаны с использованием подходов механики сплошной среды путем обобщения теорий упругости и пластичности среды, элементами которой являются отдельные микро- и наноразмерные компоненты. При этом несомненно, что предлагаемая физическая модель процесса получения композиционных материалов триботехнического назначения на основе порошковых систем медь – наноструктуры углерода методом электроконтактного спекания является приближенной.

Прогноз особенностей поведения сплошной среды под действием прилагаемых нагрузок можно осуществить с использованием моделей жестко-пластической среды Мизеса, упруго-пластической среды Прандтля, вязко-пластической среды Шведова-Бингама, описывающих поведение идеальных сред [13]. При прессовании металлических порошков традиционно принято выделять три условных этапа деформирования: структурный, упругий и пластический. Известно, что при приложении нагрузки структурная деформация осуществляется в виде взаимного перемещения дискретных элементов порошковой системы с образованием нового более плотного и равновесного состояния. В случае, когда структурная деформация порошковой системы становится невозможной наступает упругий этап деформирования, а при достижении напряжений равных пределу текучести наступает пластический этап деформирования. В работе [14] показана невозможность единого полного описания процесса прессования порошковой системы от свободной засыпки исходных компонентов до состояния изделия с низкой пористостью, что объясняется стадийностью процесса получения порошковых композиционных материалов, в том числе наполненных наноструктурами углерода. В работах [15 – 17] также указывается на стадийность прессования металлических порошков. На стадийность процесса получения изделий из порошков

металлов методом электроконтактного спекания при приложении давления и электрического тока указывается в работе [18].

При прессовании порошковых материалов протекают процессы упругой деформации, которые являются обратимыми, и процессы межчастичного трения, являющиеся необратимыми. Однако механизм структурообразования композиционных материалов, содержащих в своем составе наноструктуры углерода, отличается от механизма структурообразования композитов с микроразмерными компонентами [19].

С учетом сложности непосредственного наблюдения контактного взаимодействия поверхностей нано- и микроразмерных компонентов для исследования процессов взаимодействия внутри материала целесообразно использовать методы моделирования [20]. Таким образом, цель работы состояла в разработке физической модели процесса получения композиционного материала на основе порошковой системы «металл – углеродные нанотрубки» методом электроконтактного спекания. Рассмотрим поочередно стадии формирования композиционного материала, содержащего в своем составе металлическую порошковую матрицу и наноструктуры углерода.

## 2. Стадия активирования

На стадии активирования выполняется предварительная подготовка порошковой смеси, состоящей из микро- и наноразмерных компонентов. Как отмечалось ранее для получения максимально равномерного распределения наноструктур углерода в металлической матрице обоснованным является использование методов механоактивации [21]. При этом процесс механоактивации исходных компонентов характеризуется двумя основными параметрами: относительной частотой вращения и коэффициентом заполнения рабочей камеры смесителя-активатора.

Относительная частота вращения рабочей камеры смесителя-активатора  $\psi$  обуславливает режим работы и вычисляется по формуле:

$$\psi = \frac{n}{n_{кр}} \quad (1)$$

где  $n$  – фактическая частота вращения рабочей камеры смесителя-активатора,  $c^{-1}$ ;  $n_{кр}$  – критическая частота вращения рабочей камеры смесителя-активатора, при которой рабочие органы перемещаются в режиме центрифугирования,  $c^{-1}$ .

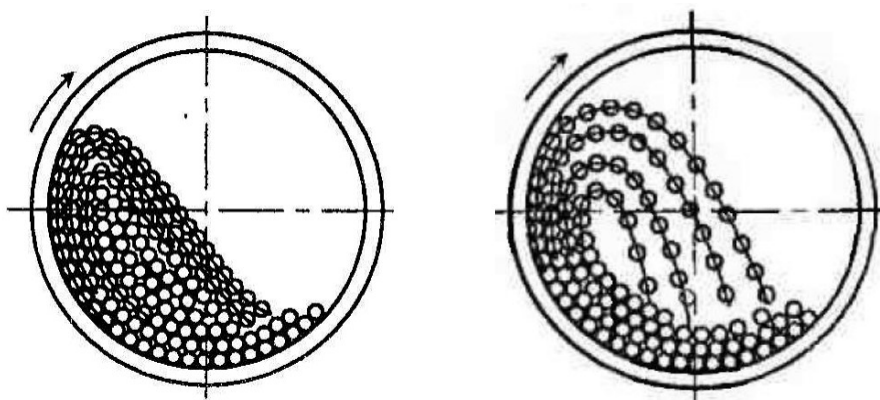
Коэффициент заполнения рабочей камеры определяет производительность смесителя-активатора и вычисляется отношением объема активных рабочих органов  $V_{po}$  к внутреннему объему рабочей камеры  $V$ :

$$k_{\varphi} = \frac{V_{po}}{V} = \frac{4M_{po}}{\rho_{po} \cdot \pi \cdot D^2 \cdot L} \quad (2)$$

где  $M_{po}$  – масса активных рабочих органов, кг;  $\rho_{po}$  – насыпная плотность активных рабочих органов,  $кг/м^3$ ;  $D$ ,  $L$  – диаметр и длина рабочей камеры смесителя-активатора, м.

В работах [22 – 37] показано, что при низкой скорости вращения рабочей камеры смесителя-активатора активные рабочие органы, представляющие собой создающие нагрузку металлические шары, непрерывно находятся в движении, изначально поднимаются с проскальзыванием по дуговым траекториям и впоследствии скатываются каскадом вниз. Данный режим работы смесителя-активатора называется каскадным (рисунок 1, а). Активирование порошковых систем при таком режиме работы

осуществляется в основном за счет раскатывания и истирания исходных компонентов рабочими органами [38 – 40].



**Рисунок 1 – Работа смесителя-активатора:  
а – в каскадном режиме, б – в водопадном режиме**

Анализ процесса механоактивации при подготовке порошковых систем содержащих микро- и наноразмерные компоненты показал, что работа смесителя-активатора в каскадном режиме не желательна, так энергии подводимой к исходным компонентам не достаточно для разрушения агломератов наноструктур углерода и их последующего механического закрепления на поверхности частиц металлического порошка матрицы.

Повышение скорости вращения рабочей камеры смесителя-активатора ведет к увеличению высоты подъема рабочих органов с сохранением каскадного режима. Дальнейшее же увеличение скорости вращения рабочей камеры смесителя-активатора приводит к тому, что рабочие органы сходят с траекторий движения, определяемым окружностью рабочей камеры смесителя-активатора, и по параболическим траекториям возвращаются на исходные траектории. Смеситель-активатор переходит в водопадный режим работы (рисунок 1, б). Активирование материала при водопадном режиме происходит главным образом за счет удара падающих металлических шаров, а также частично раскатыванием и истиранием.

При работе смесителя-активатора в водопадном режиме траекторию движения рабочих органов можно разделить на два участка (рисунок 2) [38 – 40]. При подъеме металлического шара от точки его предыдущего падения  $A_1$  до точки отрыва от стенки рабочей камеры  $A_5$  шар движется по дуговой траектории  $A_1A_5$ , определяемой радиусом рабочей камеры смесителя-активатора, а от точки отрыва  $A_5$  до точки падения  $A_1$  падает по параболической кривой  $A_5A_1$ , зависящей от скорости вращения рабочей камеры смесителя-активатора и массы шара.

Положение активного рабочего органа на дуговой траектории определяется углом отрыва  $\alpha$ , образуемым радиусом рабочей камеры смесителя-активатора, проходящим через центр металлического шара, с вертикальной осью рабочей камеры смесителя-активатора. В любой точке дуговой траектории на шар воздействуют сила тяжести  $G$  и центробежная сила  $C$ , направленная от центра рабочей камеры к периферии. Центробежная сила определяется:

$$C = \frac{mv^2}{R} \quad (3)$$

где  $m$  – масса металлического шара, кг;  $v$  – линейная скорость металлического шара на дуговой траектории, м/с;  $R$  – радиус дуговой траектории, м.

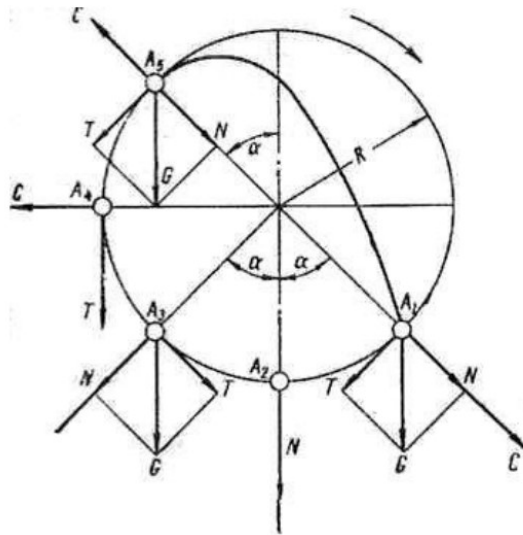


Рисунок 2 – Динамика рабочих органов при водопадном режиме работы смесителя-активатора

Сила тяжести определяется по формуле:

$$G = mg \quad (4)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$ .

Силу тяжести  $G$  можно разложить на составляющие: радиальную  $N = G \cdot \cos \alpha$  и тангенциальную  $T = G \cdot \sin \alpha$ . При выполнении условия неизменности угловой скорости рабочей камеры центробежная сила  $C$  будет постоянной величиной на всех участках дуговой траектории. Величина и направление радиальной силы  $N$  изменяются в зависимости от положения активного рабочего органа на дуговой траектории. Рабочие органы увлекаются в движение по дуговой траектории за счет трения о стенки рабочей камеры. Величина силы трения определяется коэффициентом трения и нормальным давлением на стенки рабочей камеры при действии радиальной составляющей  $N$  силы тяжести и центробежной силой  $C$ . Тангенциальная составляющая силы тяжести  $T$  стремится повернуть активные рабочие органы против направления вращения рабочей камеры. Для того чтобы рабочие органы не скользили по стенке рабочей камеры, момент сил трения относительно оси смесителя-активатора должен уравнивать момент тангенциальных составляющих сил тяжести относительно той же оси [39, 41].

Шары движутся по дуговой траектории и переходят из нижнего квадранта в верхний не как единичный изолированный шар, в силу индивидуально вызываемого им трения, а за счет трения всех рабочих органов [38, 39, 41, 42]. Сила трения главным образом зависит от коэффициента заполнения рабочей камеры шарами  $\varphi$  и характера поверхности рабочей камеры. Также, но в меньшей степени на силу трения влияют свойства порошковой активируемой системы. При небольших шаровых загрузках, гладкой внутренней поверхности рабочей камеры и малой скорости вращения смесителя-активатора давление шаров оказывается недостаточным и наблюдается их скольжение по поверхности рабочей камеры. С увеличением массы рабочих органов сила трения между внутренней поверхностью рабочей камеры и шарами возрастает, а скольжение шаров снижается [39].

При дальнейшем повышении скорости вращения рабочей камеры смесителя-активатора рабочие органы перейдут на круговую траекторию движения. При этом центробежная сила  $C$  будет по величине превосходить силу тяжести  $G$ :

$$C \geq G \quad (5)$$

$$\frac{mv^2}{R} \geq mg \quad (6)$$

С учетом того, что  $v = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot n$ , получим

$$\frac{4 \cdot \pi^2 \cdot R^2 \cdot n^2}{R} \geq g \quad (7)$$

Таким образом, можно выделить критический режим работы смесителя-активатора, возникающий при достижении критической частоты вращения рабочей камеры, которая определяется [2] по формуле:

$$n_{\text{кр}} = \frac{42,3}{\sqrt{2 \cdot R}} \quad (8)$$

где  $n_{\text{кр}}$  – критическая частота вращения рабочей камеры,  $\text{с}^{-1}$ ;  $R$  – радиус окружности рабочей камеры смесителя-активатора, м.

При небольшом коэффициенте заполнения смесителя-активатора рабочими органами измельчающее действие мелющих тел достигается лишь при частоте вращения, равной 60 – 70% критической.

При достижении критической частоты вращения рабочей камеры рабочие органы начинают центрифугировать и падение шаров прекращается. Смеситель-активатор в таком режиме работает как маховик, работа активирования равна нулю.

Для получения однородных порошковых систем «металл – наноструктуры углерода» необходимо подвести количество механической энергии, достаточное для разрушения агломератов наноструктур углерода. Подвод наибольшего количества энергии возможен только при работе смесителя-активатора в водопадном режиме.

Принимая во внимание принцип работы смесителя-активатора, очевидно, что скорость вращения рабочей камеры имеет важное значение, так как определяет траекторию движения рабочих органов, а, следовательно, и характер воздействия на активируемые материалы. Однако применение конструкций смесителей-активаторов, имеющих гребни, расположенные на стенках рабочей камеры позволяет осуществить переход рабочих органов на параболические траектории движения при любой скорости движения. Гребни позволяют рабочим органам накопить значительную потенциальную энергию, которая при падении шаров переходит в кинетическую энергию активации.

Произведем энергетический расчет процесса механоактивации. Сделаем предположение, что передача энергии исходным компонентам обрабатываемой порошковой системы осуществляется в момент ударного воздействия рабочих органов, и используя кинематическое уравнение движения шаров [43], определим величину затрат энергии на процесс механоактивации.

Энергию, выделяемую при каждом соударении, можно выразить используя формулу кинетического движения [44]:

$$\Delta E = 0,5 \cdot K_a \cdot m_b \cdot V_b^2 \quad (9)$$

где  $m_b$  – масса шара, кг;  $V_b$  – относительная скорость соударения, м/с;  $K_a$  – коэффициент, зависящий от упругости соударения,  $K_a = 0,5$ . Предельные значения коэффициента  $K_a$ :

для абсолютно упругого удара  $K_a = 1$  (кинетическая энергия не расходуется на нагрев и пластическое деформирование); для абсолютно неупругого  $K_a = 0$  (вся кинетическая энергия тратится на нагрев и пластическое деформирование). Упругость детально проанализирована в [45].

Из кинематического уравнения, представленного в [43], следует, что относительная скорость соударения шара определяется выражением [44]:

$$V_b = K_b \cdot \omega_p \cdot R_p \quad (10)$$

где  $\omega_p$  – угловая скорость рабочей камеры,  $\text{с}^{-1}$ ;  $R_p$  – радиус рабочей камеры, м;  $K_b$  – константа, которая зависит от геометрии рабочих органов смесителя-активатора [46],  $K_b = 0,9$  для металлических шаров диаметром 10 мм и  $K_b = 1,06$  – для идеализированных точечных шаров.

Частота соударений шара может быть выражена [43, 44] как:

$$\chi = K_v \cdot \omega_p, \quad (11)$$

где  $K_v$  – константа, также зависящая от геометрии смесителя-активатора. При наличии гребней –  $K_v = 1$ , при отсутствии –  $K_v = 0,7 - 0,8$ .

Для количества шаров  $N_b$  с учетом того, что шары не мешают движению друг друга, общая частота соударений всех шаров равна [43, 44]:

$$\nu_t = \chi \cdot N_b = K_v \cdot N_b \cdot \omega_p \quad (12)$$

Общая энергия, необходимая для активации порошковой системы, определяется произведением энергии, выделяемой при одном ударе  $\Delta E$ , на число ударов в единицу времени, т.е.

$$P_{mod} = \Delta E \cdot \nu_t \quad (13)$$

где  $P_{mod}$  – величина затрат энергии.

Используя предыдущие выражения получим

$$P_{mod} = P^* \cdot 0,5 \cdot m_b \cdot \omega_p^3 \cdot R_p^2 \cdot N_b \quad (14)$$

где  $P^*$  включает все предыдущие константы  $K_a, K_b, K_n$ .

Величина  $P^*$  является безразмерным параметром. При небольшом количестве шаров в рабочей камере (когда шары не препятствуют движению друг друга) величина  $P^*$  является константой и зависит только от упругости соударений.

В соответствии с формулой (14), энергонапряженность пропорциональна кубу частоты вращения рабочей камеры, что подтверждается экспериментальными измерениями [44 – 46]. При этом зависимость энергонапряженности смесителя-активатора от степени заполнения рабочей камеры аналитически получить не удастся. Важно также отметить, что произвести расчет движения рабочих органов с учетом всех технологических параметров работы смесителя-активатора можно только с использованием методов компьютерного моделирования.

После дозирования и механоактивации исходных компонентов в виде порошка меди и наноструктур углерода производится засыпка порошковой системы в прессформу. Процесс спекания можно разделить на несколько стадий.

### 3. Стадия уплотнения

Засыпанная в пресс-форму предварительно подготовленная порошковая смесь имеет хаотическое расположение частиц. При этом частицы порошка могут образовывать пустоты, мостики и арки, препятствуя тем самым плотной укладке. На данной стадии формирования структуры композиционного материала различие размеров и формы исходных компонентов, инвариантное пространственное расположение порошковых частиц не позволяют описать свойства деформируемой среды.

В общем случае исходная плотность укладки сыпучих материалов определяется гранулометрическим составом порошка и состоянием поверхности порошковых частиц. При этом физико-механические свойства компонентов не оказывают влияния на исходную плотность [47]. Различные варианты укладки порошковых частиц при построении абстрактных моделей дискретного материала представлены на рисунке 3.

Допустим, что модель содержит  $N$  частиц металлического порошка различных размеров и формы. Форма и размеры частиц имеют значение при их индивидуальном рассмотрении в составе порошковой системы, однако при коллективном рассмотрении данные показатели усредняются. С целью упрощения процедуры вычисления модель порошкового композиционного материала будет включать металлические частицы сферической формы и наноразмерный углеродный наполнитель трубчатой формы.

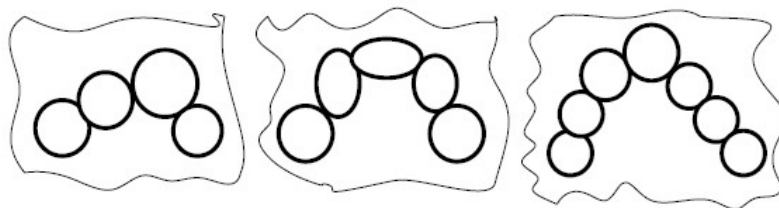


Рисунок 3 – Локальные дефекты пространственного расположения порошковых частиц при первоначальной укладке (насыпке)

Под действием прикладываемой нагрузки локальные пустоты заполняются за счет перемещения частиц. Структурное сопротивление прямо пропорционально интенсивности деформаций и характеризуется упругим сжатием частиц металлической матрицы. Сопротивление сдвигу определяется нелинейной зависимостью от интенсивности деформаций и усилия прессования.

При приложении внешнего давления происходит свободное перемещение частиц и разрушение арок, что ведет к уплотнению материала от насыпной плотности, составляющей для медной матрицы на основе порошка ПМС-1 ГОСТ 4960-2009 15...25% плотности компактного материала, до плотности, соответствующей 45...50% плотности компактного материала. Данная стадия характеризуется переукладкой порошковых частиц, что сопровождается уменьшением размеров порового пространства, изменением количества контактов, образовавшихся при засыпке порошковой смеси, разрушением мостиков и арок. После снятия нагрузки прессовка превращается в слабо связанное кластерное тело.

### 4. Стадия скольжения и упругопластического деформирования

Величину структурного сопротивления можно выразить используя формулу [48]:

$$q_s = A \cdot \varepsilon_i^{\gamma} \quad (15)$$



где  $A$ ,  $\gamma$  – показатели процесса упругого и пластического прессования.

Можно отметить, что при  $\gamma = 1$  зависимость (15) переходит в линейную форму, что соответствует случаю упругого деформирования. При  $\gamma > 1$  протекает процесс прессования с упрочнением материала, а при  $\gamma < 1$  – разупрочнение порошковой системы.

Дальнейшее нарастание давления прессования ведет к изменению структуры материала от высоко пористой к более плотной за счет взаимного перемещения частиц матрицы. Протекание процессов переукладки, сопровождающихся трением скольжения металлических частиц с высоким коэффициентом трения (коэффициент трения пары «медь – медь»  $f \approx 1$ ), значительно облегчается за счет наличия наноструктур углерода, обладающих коэффициентом трения менее 0,1. В процессе трения частиц матрицы разрушаются окисные пленки, обнажается металл матрицы, из неметаллических контактов между частицами матрицы формируются металлические контакты.

При повышении давления прессования рост плотности композита происходит монотонно. На данной стадии полностью завершается переукладка частиц матрицы и наполнителя, уменьшение размеров пор замедляется. Дальнейшее нарастание давления прессования ведет к уменьшению порового пространства за счет упругой деформации металлических частиц и пластической деформации областей контактного взаимодействия частиц матрицы. Однако, на данной стадии препятствием для образования прочных металлических контактов являются не полностью разрушенные окисные пленки, которыми изначально покрыты металлические частицы матрицы.

На следующих стадиях формирования структуры композиционного материала происходит качественное и количественное изменение границ между частицами. Данная стадия процесса прессования характеризуется тем, что частицы порошка, упакованные максимально плотно, оказывают определенное сопротивление сжатию, давление прессования возрастает, а плотность порошкового тела при этом практически не увеличивается.

## 5. Стадия пластического деформирования

Стадия характеризуется преимущественно пластическим деформированием частиц микроразмерной металлической матрицы, которое изначально происходит в зонах контактного взаимодействия частиц, где напряжения достигают значений, соответствующих пределу текучести материала. На локальных участках могут происходить процессы схватывания.

На данной стадии частицы металлической матрицы интенсивно деформируются, композиционный материал уплотняется, увеличивается площадь металлических контактов, происходит внедрение наноразмерных частиц наполнителя в поверхность микроразмерных частиц матрицы, а также рост напряжений внутри наноструктур углерода. При этом объем закрытых пор становится равным объему открытых пор. Относительная плотность растет скачкообразно и в конце данной стадии составляет 84...90%.

Можно отметить, что изначальное приложение давления прессования без пропуска электрического тока оправдано, так как уплотнение порошковой системы на первых стадиях происходит по механизму структурной деформации. Вследствие работы данного механизма структура материала к концу третьей стадии представляет собой относительно упорядоченное расположение частиц с максимально возможным для этой стадии уплотнением.

## 6. Стадия спекания

При пропускании электрического тока через предварительно спрессованную порошковую систему, находящуюся под давлением, уплотнение протекает по механизму пластического течения. При этом изначально выделение джоулева тепла, обусловленное протеканием тока через порошковый материал, преимущественно наблюдается на межчастичных контактах. Протекающий электрический ток образует отдельные цепочки. С течением времени происходит увеличение контактной поверхности за счет образования новых контактных участков при вращении и перемещения частиц матрицы, находящихся под действием давления и тока. Резкое выделение большого количества тепловой энергии, размягчение и деформация частиц порошковой матрицы под действием прилагаемых технологических усилий создают условия для преимущественной ориентации УНТ в пространстве.

Одним из путей решения проблемы прогнозирования свойств композиционных материалов с порошковой металлической матрицей, наполненной УНТ, может быть теоретический подход на основе модели Максвелла-Гарнетта [49]. Однако, данная модель применима только в том случае, если УНТ хорошо диспергированы внутри матрицы, а их концентрация меньше, чем порог перколяции (рисунок 4), который определяет формирование в композите теплопроводящих кластеров [50]. Данная теоретическая модель позволяет рассчитать коэффициенты теплопроводности с учетом геометрических параметров и ориентации в пространстве наноразмерного наполнителя, тепловых характеристик исходных компонентов, а также межфазного теплового сопротивления между УНТ и матрицей.

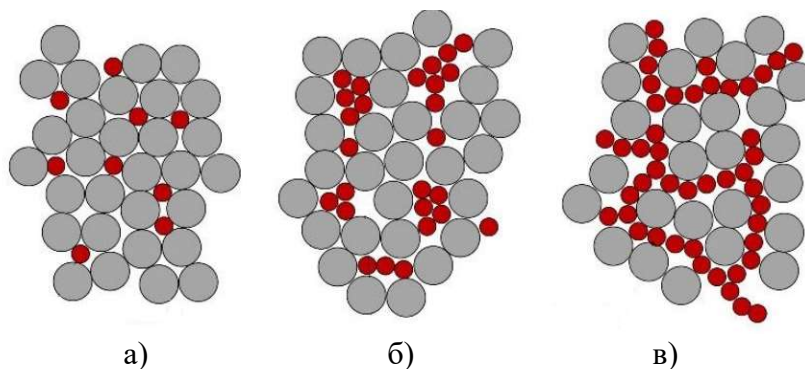


Рисунок 4 – Возможные типы распределения частиц наполнителя в металлической матрице: а – дисперсный, б – агломераты, в – перколяционная сеть

При дальнейшем воздействии на порошковую систему электрическим током происходит частичное оплавление металла матрицы, возникают жидкометаллические мостики, осуществляется затекание металла в поровое пространство, а также протекают процессы интеркалирования УНТ жидким металлом матрицы. На возможность интеркалирования УНТ указывают следующие величины геометрических размеров: диаметр внутреннего канала УНТ составляет более 10 нм, атомный диаметр меди – 0,2551 нм, постоянная кристаллической кубической гранецентрированной решетки меди – 0,36147 нм [51].

Заполнение внутренних полостей УНТ жидкой фазой металла матрицы подчиняется закону Юнга-Лапласа:

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r} \quad (16)$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения, Н·м<sup>-1</sup>;  $\theta$  – краевой угол смачивания между капилляром и жидким металлом;  $r$  – радиус капилляра, м;  $\Delta P$  – давление, препятствующее проникновению металла в капилляр.

Так, например, давление, препятствующее проникновению металла в УНТ с радиусом внутренней полости  $r = 5 \cdot 10^{-8}$  м, что примерно соответствует многослойной нанотрубке с внешним диаметром 100 нм, при  $\theta = 140^\circ$  и  $\sigma = 1103 \cdot 10^{-3}$  Н·м<sup>-1</sup>, характерных для меди, равно  $-337 \cdot 10^5$  Па. Отрицательное значение величины  $\Delta P$ , полученной из приведенного уравнения (16), указывает на внутреннее давление, препятствующее проникновению расплавленного металла в УНТ. Превышение данной величины ведет к проникновению металла в нанотрубку. Визуализация данных расчетов представлена на рисунке 5.

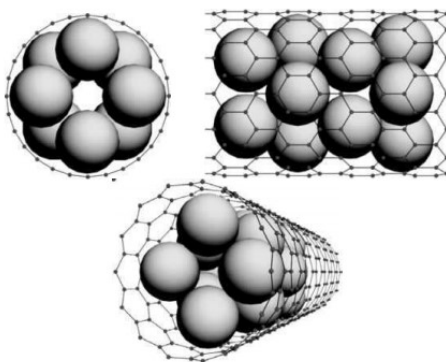


Рисунок 5 – 3d-модель заполнения внутренней полости нанотрубки атомами меди

Таким образом, в данном примере показано, что для заполнения внутренней полости УНТ жидкой медью необходимо избыточное давление равное 34 МПа. При этом необходимо отметить, что формирование композиционных материалов на основе медной матрицы, получаемых методом электроконтактного спекания, производится при прикладываемом внешнем давлении 300 – 500 МПа, очевидно, достаточным для заполнения УНТ жидкой фазой металла. В результате на основании выражения (16) можно записать условие интеркалирования жидкой фазы металла во внутреннюю полость УНТ при электроконтактном спекании порошковой системы:

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r} \leq P \quad (17)$$

где  $P$  – давление внутри порошковой системы.

При этом если угол смачивания  $\theta$  будет меньше  $90^\circ$ , то УНТ смачивается жидкой фазой, что способствует проникновению металла в нанотрубку, т.е. металл засасывается в форму без приложения давления.

Благодаря высоким механическим и физическим свойствам УНТ считаются идеальным армирующим материалом для композитов с металлической матрицей [52, 53]. Введение небольшого количества УНТ в металлическую матрицу при получении композиционных материалов может значительно улучшить механические свойства [54, 55]. Кроме того, с развитием технологий синтеза УНТ их цена становится все более приемлемой, что делает их доступными для широкого использования в нанокompозитах

[56]. Такие материалы обладая высокими механическими свойствами имеют огромный потенциал применения в аэрокосмической, автомобильной и транспортной отраслях.

К механизмам упрочнения при введении УНТ в металлическую матрицу относятся: механизм передачи нагрузки от матрицы к упрочняющим элементам, механизм образования дислокаций за счет различия коэффициентов теплового расширения матрицы и упрочняющей фазы, механизм образования петель Орована и механизм зернограничного упрочнения Холла-Петча. Рассмотрим каждый механизм подробнее. Механизм передачи нагрузки от матрицы к упрочняющим элементам основан на модели сдвигового «запаздывания», которая первоначально была представлена в работе [57] для описания механического поведения композиционных материалов. В данной модели предполагается, что упрочняющая фаза и матрица идеально сопряжены, т.е. обладают высокой адгезионной прочностью границы между упрочняющими компонентами и матрицей при однородном распределении наполнителя в матрице. Благодаря хорошему сопряжению напряжения передаются от матрицы к упрочняющим компонентам только через сдвиговые напряжения, что и способствует «запаздыванию» сдвига матрицы. Иными словами, общая деформация композита меньше, чем матрицы, благодаря меньшей деформации упрочняющей фазы при воздействии одинаковой нагрузкой.

Увеличение предела прочности композитов, вызываемое различием коэффициентов теплового расширения матрицы и упрочняющей фазы объясняется различием различием параметров кристаллических решеток, что является причиной локального образования дислокаций. На данный момент практически нет исследований, посвящённых изучению реализации механизма упрочнения за счет разницы коэффициентов теплового расширения. Однако на основе существующих работ можно отметить, что чем выше разница коэффициентов теплового расширения матрицы и упрочняющей фазы, тем выше увеличение прочности, которое может быть получено.

Цикл Орована может существенно повлиять на упрочнение нанокompозитов с металлической матрицей, армированных наночастицами, поскольку УНТ могут затруднять движение дислокаций, что приводит к «изгибам дислокаций» между УНТ [58]. Так как решетка упрочняющей наноразмерной фазы отличается от решетки матрицы, то частицы наполнителя не могут пересекаться (перерезаться) дислокациями. Таким образом данные частицы наноразмерного наполнителя препятствуют движению дислокаций в матрице. Дислокации могут скапливаться около частиц упрочняющей фазы, вызывая тем самым дисперсионное упрочнение матрицы, либо обходить частицы включений при достижении определенного напряжения [59]. Огибая мелкие частицы, дислокации замыкаются вокруг них, при этом возникают дислокационные петли или кольца. Прохождение множества дислокаций приводит к образованию так называемых колец Орована, а дальнейшее скольжение дислокаций на этом участке затруднено. При этом данное явление наблюдается при наличии дисперсных очень мелких частиц с размером порядка 100 нм, так как более крупные частицы не являются таким эффективным препятствием для дислокаций.

В работе [60] впервые приняли во внимание усиливающий эффект Орована, чтобы предложить аналитическую модель для прогнозирования предела текучести нанокompозитов с металлической матрице. В данной работе также установлена хорошая согласованность прогнозируемых характеристик с экспериментальными данными.

Предел прочности также можно повысить путем уменьшения размера зерна согласно соотношению Холла-Петча [61 – 63]. В настоящее время повышение предела прочности за счет механизма зернограничного упрочнения Холла-Петча принято связывать с преодолением дислокациями границ зерен, которые являются барьерами для их свободного скольжения, посредством формирования дислокационных скоплений.

Итогом вышеописанных процессов является образование незначительного количества жидкой фазы и интенсивное спекание порошковой системы с плотной упаковкой, а, следовательно, с низкой пористостью. На данной стадии формируется структура композиционного материала, имеющая относительную плотность 95 – 98 %.

## 7. Заключение

Разработана физическая модель процесса получения композиционного материала на основе порошковой системы «металл – углеродные нанотрубки» методом электроконтактного спекания. Данная модель раскрывает взаимосвязь между формой и размерами исходных компонентов, режимами технологического воздействия на порошковую систему и структурообразованием композиционного материала, а также описывает процессы упрочнения. Показано, что к повышению механических свойств материала приводит совместное действие механизма интеркалирования металла матрицы внутрь наноразмерного наполнителя, механизма передачи нагрузки от матрицы к упрочняющим элементам, механизма образования дислокаций за счет различия коэффициентов теплового расширения матрицы и упрочняющей фазы, механизма образования петель Орована и механизма зернограничного упрочнения Холла-Петча.

Проанализированы протекающие тепловые процессы при формировании структуры композиционного материала с углеродными нанотрубами. Повышение теплофизических свойств композиционного материала на основе порошковых систем медь – углеродные нанотрубки описано с использованием зависимостей Максвелла-Гарнетта. Установлено упорядоченное распределение нанотрубок в плоскости, перпендикулярной оси прессования, что приводит к повышению значений теплопроводности в направлении, перпендикулярном оси прессования.

## Благодарности

Работа представлена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта Т18-008 (2018-2020 гг.).

## Литература

1. Оглеzneв Н.Д. Исследование износостойкости электродов-инструментов из композиционных материалов для электроэрозионной обработки. Вестник ПНИПУ, Т.16, № 3, 2014, с 54 – 69.
2. Портной К.И., Бабич Б.Н. Дисперсно-упрочненные материалы. М.: Металлургия, 1974, 200 с.
3. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник. М.: Машиностроение, 2004, 336 с.
4. Коттрелл А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М.: Металлургиздат, 1958, 267 с.
5. Седов Л.М. Механика сплошной среды. В 3-х том. М.: Наука, 1973, Т.1, 492 с.
6. Панин В.Е. Современные проблемы пластичности и прочности твёрдых сред // Известия высших учебных заведений. Физика, №1, 1998, с. 7 – 32.
7. Кондауров И.И. Механика зернистых сред и её применение в строительстве. Л.: Наука, 1986, 224 с.
8. Цеменко В.Н. Процесс порошковой металлургии. СПб.: Изд. политехн. ун-та, 2005, 116 с.
9. Соколкин Ю.В., Ташкинов А.А. Механика деформирования и разрушения структурнонеоднородных тел. М.: Наука, 1984, 114 с.
10. Скороход В.В. Актуальные проблемы континуальной теории и структурного моделирования процессов деформирования порошков и пористых тел. Реологические и процессы

- деформирования пористых порошковых и композиционных материалов. Киев: Наук. думка, 1985, с. 6 – 14.
11. Мартынова И.Ф., Михайлов О.В., Штерн М.Б. Влияние морфологии пор на закономерности пластического деформирования пористых тел. Порошковая металлургия, №5, 1992, с.13–18.
  12. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977, 400 с.
  13. Рыбин Ю.И. Теория уплотнения порошковых материалов. СПб.: СПб ГПУ, 2002, 109 с.
  14. Бальшин М.Ю. Порошковое металловедение. М.: Металлургиздат, 1948, 332 с.
  15. Жданович Г.М. Теория прессования металлических порошков. М.: Металлургия, 1969, 264 с.
  16. Бальшин М.Ю., Кипарисов С.С. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1978, 184 с.
  17. Gibson I., Rosen D.W., Stucker B. Additive manufacturing technologies. 2nd ed. New York: Springer, 2015, 498 p.
  18. Ковтун В.А., Плескаческий Ю.М. Основы технологии электроконтактного спекания наноструктурированных металлополимерных покрытий триботехнического назначения, Сварка и родственные технологии, № 10, 2013, с. 72 – 79.
  19. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. В 2-х т. М.: МИСИС, 2002, Т.2, 320 с.
  20. Кокорин В.Н., Цеменко В.Н., Кокорин М.В. Прессование структурнонеоднородных систем с различным агрегатным состоянием фаз в технологических процессах утилизации тонкодисперсных порошковых отходов черной металлургии. Вестник УлГТУ, №4, 2004, с. 39 – 41.
  21. Пасовец В.Н., Ковтун В.А. Влияние механоактивации исходных порошковых компонентов на структурообразование и свойства композиционных материалов на основе систем медь – наноструктуры углерода. Материалы, технологии, инструменты, Т.13, № 3, 2008, с. 87–93.
  22. Дэвис Э.В. Тонкое измельчение в шаровых мельницах. Теория и практика дробления и тонкого измельчения: сборник института «Механобр». М.: Гостехиздат, 1932, с. 194 – 234.
  23. Левенсон Л.Б., Прейгерзон Г.И. Дробление и грохочение полезных. М.: Гостехиздат, 1940, 771 с.
  24. Олевский В.А. Наивыгоднейший размер шаров для шаровых мельниц. Горный журнал, № 1, 1948, с. 30 – 33.
  25. Олевский В.А. Размольное оборудование обогатительных фабрик. М.: Недра, 1963, 447 с.
  26. Олевский В.А. Графические методы определения производительности шаровых мельниц. Обогащение руд, № 2, 1964, с. 37 – 44.
  27. Таггарт А.Ф. Справочник по обогащению полезных ископаемых. В 2-х т. М.: Металлургиздат, 1950. Т. 2, 955 с.
  28. Таггарт А.Ф. Основы обогащения. М.: Металлургиздат, 1958, 566 с.
  29. Канторович З.Б. Размольно-дробильные машины и грохоты. М.: ОНТИ, 1937, 178 с.
  30. Андреев С.Е., Товаров В.В., Перов В.А. Закономерности измельчения и исчисления характеристик гранулометрического состава. М.: Металлургиздат, 1959, 437 с.
  31. Андреев С.Е. Законы дробления. Горный журнал, №7, 1952, с. 36 – 38.
  32. Жуде Э.К., Перов В.А. Измельчение при каскадном режиме работы шаровой мельницы. Горный журнал, № 4, 1965, с. 60 – 61.
  33. Загустин А.М. Теория измельчения в шаровой мельнице: сборник института «Механобр». Л., 1985, 245 с.
  34. Казеннов М.Н., В.П. Яшин Измельчение и классификация руд цветных металлов. М.: Металлургиздат, 1963, 140 с.
  35. Перов В.А., Бранд В.Ю. Измельчение руд. М.: Металлургиздат, 1950, 220 с.
  36. Рыжов А.В., Иванов А.М., Гайворонский М.Н. Об условиях устойчивого режима работы дробящей загрузки в шаровой мельнице. Химическое и нефтяное машиностроение, № 6, 1968, с. 10 – 15.
  37. Яшин В.В., Туманян В.А., Беленко Л.Ф. Влияние длины барабанных мельниц на их производительность. Обогащение руд, № 3, 1973, с. 17 – 19.
  38. Андреев Е.Е., Тихонов О.Н. Дробление, измельчение и подготовка сырья к обогащению. СПб: СПГИ (ТУ), 2007, 439 с.

39. Андреев С.Е., Зверевич В.В., Перов В.А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. М.: Недра, 1966, 396 с.
40. Тененбаум М.М. Износостойкость деталей и долговечность горных машин. М.: ГН-ТИЛ по ГД, 1960, 247 с.
41. Егерман У.Ф. Инструкция по ремонту углеразмольных шаровых барабанных мельниц. М., «Госэнергоиздат», 1963, 32 с.
42. Горбачевский В.В. Эксплуатация и ремонт шаровых барабанных мельниц. Киев, 1967, 40 с.
43. Burgio N. [et al.] Mechanical alloying of the Fe-Zr system. Correlation between input energy and end products. *Nuovo Cimento*, Vol. 13, Is. 4, 1991, p. 459 – 476.
44. Iasonna A., Magini M. Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena. *Acta Materialia*, Vol. 44, Is. 3, 1996, p. 1109 – 1117.
45. Magini M. [et al.] Analysis of energy transfer in the mechanical alloying process in the collision regime. [Journal of Materials Synthesis and Processing](#), Vol. 1, Is. 3, 1993, p. 135 – 144.
46. Magini M., Iasonna A. Energy Transfer in Mechanical Alloying. *Materials Transactions*, Vol. 36, Is. 2, 1995, p. 123 – 133.
47. Цеменко В. Н. Деформирование порошковых сред. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001, 104 с.
48. Кокорин В.Н. [и др.] Теория и практика процесса прессования гетерофазных увлажненных механических смесей на основе железа. Ульяновск: УЛГТУ, 2012, 236 с.
49. Nan C.W. [et al.] Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance. *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, Is. 10, 1997, P. 6692 – 6699.
50. Vallet G.-M., Dunand M., Silvain J.-F. Influence of carbon nanotubes dispersion on thermal properties of copper-carbon nanotubes (CNTs) composite materials. *Universal Journal of Materials Science*, Vol. 4, Is. 3, 2015, p. 55 – 61.
51. Солнцев Ю.П. Металлы и сплавы. СПб.: Проффессионал, 2003, 1066 с.
52. Mirza F.A., Chen D.L. Unified Model for the Prediction of Yield Strength in Particulate-Reinforced Metal Matrix Nanocomposites. *Materials*, Vol. 8, Is. 8, 2015, p. 5138 – 5153.
53. Sun F.J. In situ synthesis of CNTs in Mg powder at low temperature for fabricating reinforced Mg composites. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 551, 2013, p. 496 – 501.
54. Merino C.A. [et al.] Metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes by an alternative technique. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 707, 2017, p. 257 – 263.
55. Han G.Q. [et al.] Synthesis of CNT-reinforced AZ31 magnesium alloy composites with uniformly distributed CNTs. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 628, 2015, p. 350 – 357.
56. Agarwal A., Bakshi S.R., Lahiri D. *Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites*. Boca Raton: CRC Press, 2010, 325 p.
57. Kelly A., Tyson W.R., Mech J. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 13, Is. 6, 1965, p. 329 – 350.
58. Zhang Z., Chen D.L. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength. *Scripta Materialia*, Vol. 54, Is. 7, 2006, p. 1321 – 1326.
59. Li C.D. [et al.] Microstructure and strengthening mechanism of carbon nanotubes reinforced magnesium matrix composite. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 597, 2014, p. 264 – 269.
60. Li Q.Q. [et al.] Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 69, Is. 7–8, 2009, p. 1193 – 1199.
61. Hall E.O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: II Characteristics of the Lüders Deformation. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, Vol. 64, № 9, 1951, p. 742 – 746.
62. Hall E.O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, Vol. 64, № 9, 1951, p. 747 – 752.
63. Petch N.J. The Cleavage Strength of Polycrystals. *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 174, 1953, pp. 25 – 28.