

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOZIT Cu-TiB<sub>2</sub> DẠNG KHỐI VỚI HÀM LƯỢNG TiB<sub>2</sub> KHÁC NHAU ỨNG DỤNG CHẾ TẠO CÁC CHI TIẾT LÀM VIỆC YÊU CẦU ĐỘ DẪN ĐIỆN CAO VÀ CHỊU MÀI MÒN

HUỲNH XUÂN KHOA

Khoa Công nghệ Cơ khí, trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh  
huynh.xuankhoa@iuh.edu.vn

**Tóm tắt:** Bài báo này sẽ trình bày phương pháp chế tạo và một số tính chất của vật liệu compozit nền đồng được hóa bền bằng cốt hạt gốm, titan borit (Cu-TiB<sub>2</sub>). Vật liệu Cu-TiB<sub>2</sub> được chế tạo nhờ sự kết hợp giữa phương pháp nghiền cơ học, tổng hợp tự lan truyền nhiệt độ cao và thiêu kết xung điện plasma. Thành phần và kích thước hạt cứng TiB<sub>2</sub> được khảo sát. Các đặc trưng của vật liệu Cu-TiB<sub>2</sub> gồm thành phần pha, cấu trúc tế vi và tính chất gồm tỷ trọng, độ dẫn điện và cơ tính được khảo sát, phân tích, đánh giá. Kết quả cho thấy cơ tính của vật liệu tăng lên đáng kể mà vẫn giữ được độ dẫn điện cần thiết để ứng dụng chế tạo các chi tiết dẫn điện chịu mài mòn và chịu nhiệt cao.

**Từ khóa:** compozit nền đồng, nghiền cơ học, thiêu kết xung điện plasma, cơ tính.

## PRODUCTION OF Cu-TiB<sub>2</sub> BULKS FOR PARTS WITH HIGH ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND WEAR RESISTANCE

**Abstract.** A copper matrix-based composite powder containing 40 wt% TiB<sub>2</sub> particle was in-situ synthesized by combination of preliminary mechanical milling of the Cu-Ti-B elemental mixture and subsequent self-propagating high temperature synthesis (SHS) reaction. In order to fabricate Cu-based composites with low TiB<sub>2</sub> content as electrical conducted materials, pure Cu powder was added to the 40 wt% TiB<sub>2</sub> powder to form composite powders Cu-2.5, 5 and 10 wt% TiB<sub>2</sub>. These powder mixtures were second mechanically milled to pulverize and distribute the 40 wt% TiB<sub>2</sub> powder homogeneously in the Cu powder before they were sintered by the mean of Spark Plasma Sintering (SPS). The microstructures, density, mechanical and electrical properties of the sintered composite bulks were also investigated.

**Keywords.** Cu matrix composite, Mechanical milling, Spark plasma sintering, Mechanical properties.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các chi tiết như cổ góp động cơ điện, điện cực máy hàn điện và một số chi tiết làm việc trong điều kiện chịu mài mòn ma sát khác thường được chế tạo từ đồng hoặc hợp kim của đồng. Các vật liệu này dẫn điện tốt, tuy nhiên chúng sẽ nhanh chóng bị mòn do ma sát hoặc là do sự phóng điện, đặc biệt khi chi tiết làm việc trong điều kiện khắc nghiệt như lực tiếp xúc lớn, cường độ dòng điện cao, làm việc với tần suất lớn. v.v.

Chính vì lý do trên, người ta đã tìm cách đưa vào nhóm Cu/hợp kim Cu các vật liệu có khả năng khắc phục các nhược điểm trên mà vẫn giữ được tính dẫn điện ở mức cần thiết. Trong số đó có nhóm vật liệu hạt gốm. Với độ dẫn điện, độ cứng cao, TiB<sub>2</sub> [1] là ứng viên hàng đầu để gia cường cho nền Cu có tính dẻo cao, chịu nhiệt kém. Có hai cách để đưa các hạt TiB<sub>2</sub> vào nền Cu. Đưa trực tiếp là phương pháp trộn hai thành phần ở dạng bột rồi ép thiêu kết theo công nghệ luyện kim bột truyền thống. Cách này đơn giản nhưng có nhược điểm là liên kết bề mặt giữa Cu và TiB<sub>2</sub> kém dẫn đến cơ tính đạt được không cao. Gần đây đã có một số công trình nghiên cứu để tổng hợp tự sinh các hạt TiB<sub>2</sub> trong nền Cu trong quá trình chế tạo [3-12]. Phương pháp tổng hợp tự sinh sử dụng các nguyên liệu ban đầu là vật liệu nguyên chất, để sinh ra các pha thành phần mong muốn thường trải qua quá trình nhiệt độ cao. Bằng cách đó hạt TiB<sub>2</sub> đạt được rất nhỏ mịn, liên kết tốt với nền nên cơ tính đạt được cao hơn, vật liệu sạch hơn nên lý tính cũng được đảm bảo. Phương pháp tổng hợp tự sinh, tự lan truyền nhiệt độ cao (Self-propagating High temperature Synthesis (SHS)) rất thích hợp để chế tạo compozit dạng bột vì nhiệt độ tổng hợp thấp nên sẽ cho hạt nhỏ mịn.

Để chế tạo các chi tiết, bột composit phải được kết dính bằng quá trình thiêu kết, trong nghiên cứu này chúng tôi chọn phương pháp thiêu kết xung điện plasma. Ưu điểm của phương pháp này là nhiệt độ thiêu kết thấp nên giữ được hạt cốt nhỏ mịn, thời gian thiêu kết ngắn, mật độ vật liệu sau thiêu kết cao.

Mục đích của việc đưa hạt cứng vào nền Cu là để cải thiện cơ tính của nó, dĩ nhiên độ dẫn điện sẽ giảm đi. Vì vậy mối quan hệ cơ-lý tính sẽ được nghiên cứu kỹ. Về cơ bản, sẽ chia thành hai nhóm tính chất mà vật liệu trên cơ sở đồng phải có đó là:

(1) nhóm đảm bảo độ dẫn điện, cơ tính chấp nhận được đó là các chi tiết như điện cực hàn, chổi than – vành góp...

(2) nhóm yêu cầu cơ tính, lý tính (ma sát, mòn) đều tốt như các loại bạc trượt, thanh trượt...

Như vậy, nhóm vật liệu nghiên cứu ở đây (composit Cu-TiB<sub>2</sub>) phải thỏa mãn các tính chất của nhóm (1), các tính chất như độ dẫn điện, độ cứng, độ chịu mòn phải được quan tâm nghiên cứu.

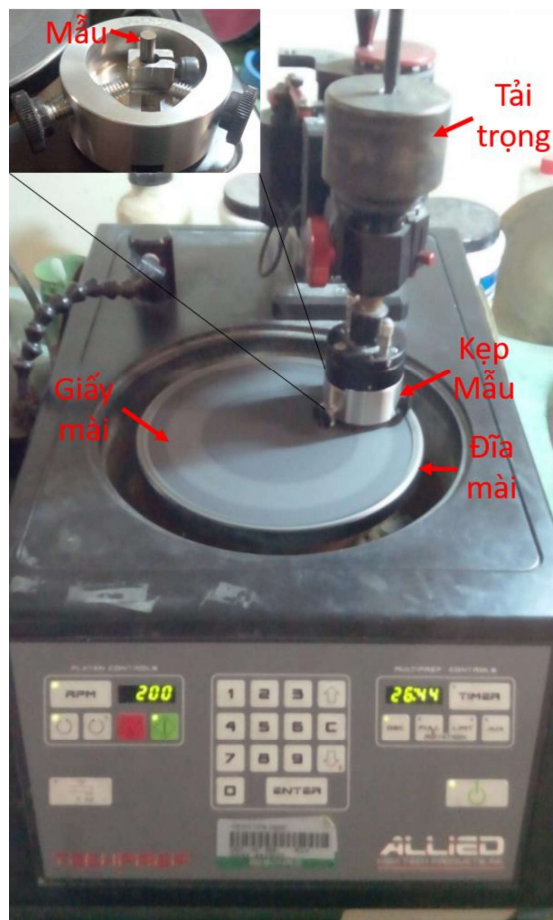
## 2. THỰC NGHIỆM

Vật liệu ban đầu sẽ gồm ba loại bột, Ti (99,5%; < 10 $\mu$ m), B (99%; ~10 $\mu$ m) và Cu (99,5%, ~40 $\mu$ m) được trộn lẫn nhau theo tỷ lệ để sau khi tổng hợp sẽ tạo thành composit Cu-40% wt% TiB<sub>2</sub>. Hỗn hợp bột sẽ được nghiền cơ học sử dụng máy nghiền hành tinh năng lượng cao (AGO-2, do Nga sản xuất). Bì thép không gỉ (Ø5mm) được nạp vào cối nghiền cùng với bột theo tỷ lệ bì – bột 20:1. Để tránh bị ôxi hóa, cối nghiền được hút chân không và nạp khí Ar sạch.

Hỗn hợp bột sau khi nghiền, đem tổng hợp theo phương pháp tổng hợp tự lan truyền nhiệt độ cao (SHS) trong ống thủy tinh có dòng khí Ar chạy qua (lò nung nhiệt độ cao THERMVAC). Kết quả thu được bột composit Cu-40wt% TiB<sub>2</sub>. Bột này sẽ được “pha loãng” với bột Cu sạch để giảm hàm lượng TiB<sub>2</sub> xuống 2,5, 5 và 10 wt%. Các hỗn hợp bột này sẽ được nghiền trong máy nghiền hành tinh trước khi đem thiêu kết. Thành phần pha của các loại bột sẽ được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (máy quang phổ nhiễu xạ tia X Empryrean của hãng PANalytical, 2 $\theta$  từ 0 đến 90 độ) và hình thái của bột và mẫu sau thiêu kết được chụp bằng máy hiển vi điện tử quét (FE-SEM, JSM-7500F).

Sử dụng phương pháp thiêu kết xung điện plasma (Spark Plasma Sintering (SPS)), mỗi loại bột sẽ điền vào khuôn graphit và được thiêu kết ở 650°C dưới áp lực ép 50 MPa trong buồng chân không của thiết bị SPS (model 515S, hãng Sumitomo Coal Mining Co., Ltd. Nhật).

Các mẫu sau thiêu kết sẽ được đo tỷ trọng tương đối (tỷ trọng kế MDS-300, hãng Alfa Mirage - Nhật), độ cứng (máy đo độ cứng Rockwell để bàn PHR-150M, thang HRB), độ dẫn điện (máy đo độ dẫn điện phi từ tính TMTECK TMD-101, Trung Quốc) và độ mài mòn. Phương pháp Pin-On-Disk được sử dụng để đo độ mài mòn với mẫu có đường kính 6mm chạy trên giấy mài SiC P1200, thực hiện trên máy mài Allied (15-2000 MultiPrep™ System) như hình 1. Tốc độ quay của đĩa được cố định 200 vòng/phút nhưng tải trọng ép lên mẫu khảo sát ở 29, 4 và 44,1N. Để đảm bảo độ nhám của giấy, cứ mỗi mét đĩa chạy, thay giấy một lần. Sau mỗi 10 mét mẫu được cân trên cân đo điện tử để lấy số liệu, mỗi tải trọng lấy 10 số liệu để tính độ mòn trung bình. Để so sánh một mẫu vật liệu hợp kim đồng dùng làm bạc ổ trượt mác C90300 (Cu ~ 89%, Sn ~ 9%, Zn ~ 2%, ASTM) được đo với các điều kiện tương tự như trên.

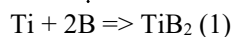


Hình 1. Máy mài của hãng Allied với các kết cấu để đo độ mài mòn.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

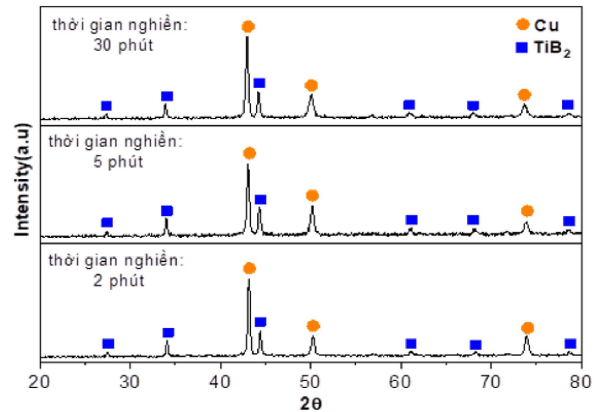
#### 3.1 Tổng hợp composit Cu-40wt% TiB<sub>2</sub>

Nhược điểm của phương pháp tổng hợp tự sinh là hàm lượng chất phản ứng (trong trường hợp này là Ti và B) không được quá thấp nếu không phản ứng sẽ không xảy ra và duy trì. Theo tác giả Kwon [11, 12] phản ứng sẽ không duy trì cho hệ Cu – TiB<sub>2</sub> nếu hàm lượng TiB<sub>2</sub> nhỏ hơn 30 wt%. Do vậy trong nghiên cứu này chúng tôi chọn 40wt% TiB<sub>2</sub> để đảm bảo phản ứng xảy ra vừa phải và cho hạt nhỏ mịn. Trong hỗn hợp sau nghiền lần đầu, khi được kích thích Ti sẽ phản ứng với B để tạo ra TiB<sub>2</sub> theo phản ứng sau:

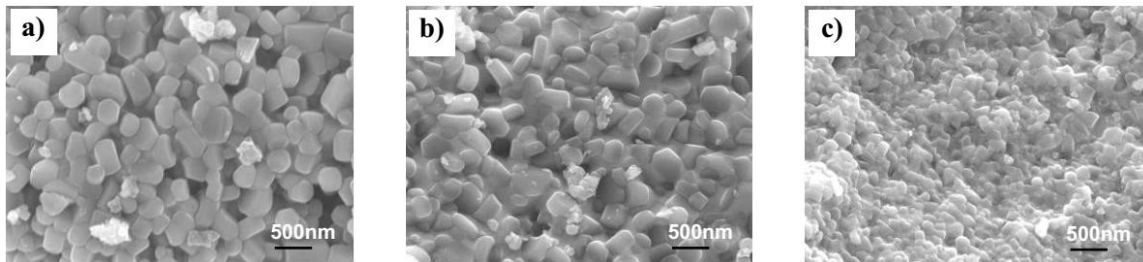


Mục đích của việc nghiền cơ học là tạo một hỗn hợp bột đồng đều của các bột thành phần ban đầu (Ti và B) và tăng sự tiếp xúc của hỗn hợp ba thành phần ban đầu chứ không xảy ra phản ứng (1) trên. Do vậy quá trình nghiền sơ bộ chỉ kéo dài tối đa 30 phút. Kết quả phân tích thành phần pha (hình 2) cho thấy phản ứng (1) xảy ra triệt để, cho dù thời gian nghiền sơ bộ rất ngắn chỉ 2 phút, mà không hình thành bất cứ hợp kim trung gian nào giữa Cu-Ti-B như TiCu, Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> hoặc là các thành phần ban đầu chưa phản ứng hết (Ti và B). Việc hình thành các hợp kim trung gian sẽ làm giảm độ dẫn điện của Cu [13]. Như vậy, mục tiêu của việc tổng hợp đã thành công khi thành phần của composit gồm hai thành phần chính như mong muốn, Cu và TiB<sub>2</sub> như chỉ ra ở các đỉnh nhiễu xạ trên hình 2. Kết quả này cũng được củng cố thêm khi so sánh với các công trình nghiên cứu trước [3, 5]. Với composit tạo thành từ bột nghiền trước 30 phút, các đỉnh nhiễu xạ chỉ ra pha TiB<sub>2</sub> rộng phổ hơn, theo nguyên lý nhiễu xạ

tia X các hạt TiB<sub>2</sub> trong đó sẽ nhỏ hơn. Thật vậy, kết quả chụp ảnh tế vi bề mặt của mẫu bột composit này (hình 3) cho thấy cỡ hạt trung bình khoảng 200 nm (hình 3c). Kết quả cũng cho thấy khi thời gian nghiền tăng lên thì cỡ hạt TiB<sub>2</sub> giảm đi, so với các phương pháp chế tạo khác [3, 5, 8, 9] thì phương pháp bột trong nghiên cứu này cho độ hạt nhỏ hơn nhiều.



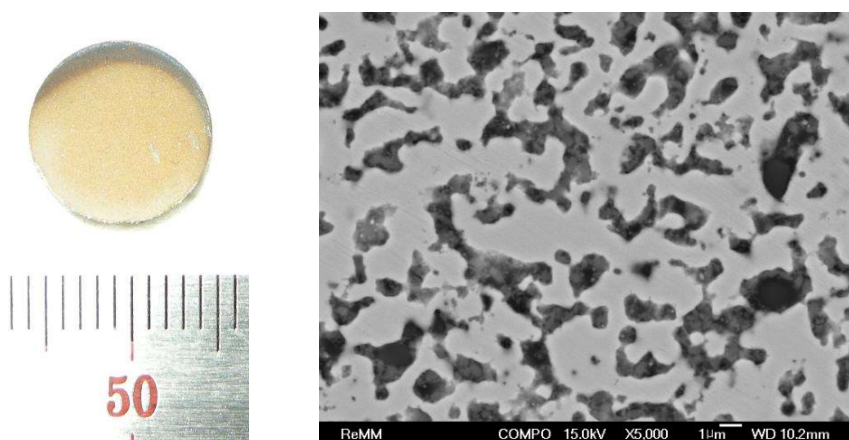
Hình 2. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X các loại bột sau khi tổng hợp từ hỗn hợp bột nghiền sơ bộ 2, 5 và 30 phút.



Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử chụp bề mặt bột sau khi tổng hợp từ hỗn hợp bột nghiền sơ bộ 2 (a), 5 (b) và 30 phút (c).

### 3.2 Kết khối composit Cu-TiB<sub>2</sub>

Bột composit Cu-40wt% TiB<sub>2</sub> tổng hợp từ bột nghiền sơ bộ 30 phút (hình 3c) thích hợp để “pha loãng” với bột Cu sạch (vì kích thước hạt TiB<sub>2</sub> nhỏ mịn nhất, hiệu quả hóa bền sẽ cao nhất trong 3 loại bột trên) tạo nên các thành phần khác nhau gồm 2,5, 5 và 10wt% TiB<sub>2</sub>. Việc giảm hàm lượng TiB<sub>2</sub> nhằm điều chỉnh giảm độ cứng, tăng độ dẫn điện để đáp ứng tiêu chuẩn về vật liệu làm điện cực hàn [14]. Sau khi trộn lẫn, bột sẽ được nghiền 30 phút để có sự phân bố đồng đều bột Cu và bột Cu-40wt% TiB<sub>2</sub> hơn (so với nghiền trước đây [3, 5] chỉ nghiền 5 phút), rồi được thiêu kết ở 650°C trong thời gian 30 phút. Mẫu sau thiêu kết và tổ chức tế vi của composit Cu-2,5wt% TiB<sub>2</sub> được trình bày trên hình 4. Kết quả cho thấy các hạt bột Cu-40wt% TiB<sub>2</sub> (vùng sẫm màu) đã được nghiền nhỏ và phân tán đều trong nền Cu (vùng sáng màu). Kích cỡ pha cốt Cu-40wt% TiB<sub>2</sub> trung bình là khoảng ~ 1μm. Đối với các composit chứa 5 và 10wt% TiB<sub>2</sub> chắc chắn cỡ hạt Cu-40wt% TiB<sub>2</sub> sẽ nhỏ hơn vì khi hàm lượng Cu-40wt% TiB<sub>2</sub> tăng sẽ giúp quá trình phân tán nhanh hơn, điều này đã được chứng minh trong các công bố trước [3, 5]. Việc tăng thời gian nghiền lên 30 phút đã có tác dụng phân tán tốt hơn pha Cu-40wt% TiB<sub>2</sub>. Vấn đề đặt ra là thời gian nghiền bao nhiêu là thích hợp. Rõ ràng là khi tăng thời gian nghiền sự xé nhỏ các hạt Cu-40wt% TiB<sub>2</sub> và phân tán chúng sẽ tốt hơn nhưng đi kèm với đó là sự pha lẫn các tạp chất do sự mòn của môi trường nghiền (bi, tang nghiền) sẽ làm giảm độ dẫn điện của vật liệu.



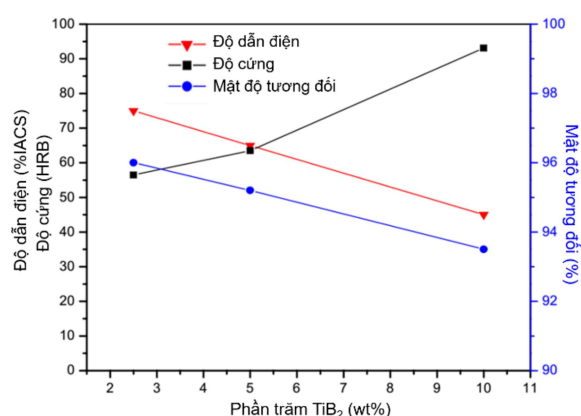
Hình 4. Ảnh chụp mẫu compozit Cu-2,5wt% TiB<sub>2</sub> (trái) và ảnh hiển vi điện tử chụp tổ chức tế vi mặt cắt ngang (phải)

### 3.3 Các tính chất cơ-lý

Các tính chất của ba loại compozit trên được đo và biểu diễn trên hình 5, giá trị cụ thể được trình bày trong bảng 1. Tỷ trọng tương đối (relative density) là thông số quan trọng vì nó có ảnh hưởng đến các tính chất khác của vật liệu như độ cứng, độ chịu mài mòn, độ dẫn điện, độ bền v.v. Tỷ trọng tương đối đạt cao nhất là 96% với compozit chứa 2,5wt% TiB<sub>2</sub> và thấp nhất là 93,5% với compozit chứa 10wt% TiB<sub>2</sub>. Các giá trị này nằm trong phạm vi cho phép đối với các sản phẩm chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột [15]. Có thể đạt tỷ trọng tương đối cao hơn nếu tăng nhiệt độ, thời gian thiêu kết, đồng thời tăng lực ép lên khuôn.

Bảng 1. Tóm tắt các tính chất của ba loại mẫu thử trong nghiên cứu này

	Cu-2,5wt% TiB <sub>2</sub>	Cu-5,0wt% TiB <sub>2</sub>	Cu-10wt% TiB <sub>2</sub>
Mật độ tương đối (relative density) (%)	96,0	95,2	93,5
Độ cứng (hardness) (HRB)	57	64	97
Độ dẫn điện (conductivity) (%IACS)	75	65	45

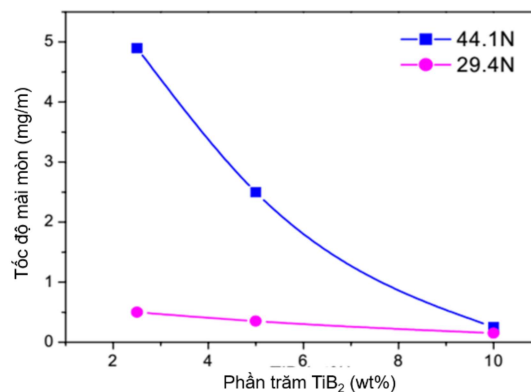


Hình 5. Kết quả cơ-lý tính của các compozit Cu-2,5, 5 và 10wt% TiB<sub>2</sub>

Độ dẫn điện (electrical conductivity) cũng giảm khi tăng hàm lượng TiB<sub>2</sub>, cụ thể giảm từ 75% với compozit chứa 2,5wt% TiB<sub>2</sub> xuống 45% IACS (International Annealed Copper Standard) với compozit chứa 10wt% TiB<sub>2</sub>. Độ dẫn điện của đồng sạch, sau ủ là 100% IACS. Như vậy, có thể thấy khi thêm 2,5wt% TiB<sub>2</sub> thì nền đồng vẫn giữ được khoảng 75% độ dẫn điện, cao hơn nhiều so với hợp kim đồng thương mại nhóm C22000 (~ 44% IACS) [13]. Ngược lại độ cứng (hardness) tăng lên đáng kể từ 57 HRB lên 97 HRB. Độ dẫn điện và độ cứng là hai chỉ

tiêu quan trọng đối với nhóm hợp kim đồng tiếp điểm và điện cực. Việc ưu tiên chỉ tiêu nào phụ thuộc vào nhiều yếu tố như cường độ làm việc, sự tiếp xúc cọ xát, cường độ dòng điện v.v.

Độ chịu mài mòn là chỉ tiêu cơ tính quan trọng với các chi tiết làm việc trong điều kiện ma sát cao (cổ góp, tiếp điểm trượt v.v.). Độ chịu mài mòn không phải là một thuộc tính cố hữu của vật liệu, nó phụ thuộc nhiều yếu tố như điều kiện đo (tải trọng, tốc độ và khoảng cách trượt, điều kiện tiếp xúc...), tính chất của vật liệu (độ cứng, độ bền...) và cả nhiệt độ. Kết quả đo độ mài mòn được trình bày trên hình 6. Có thể thấy rõ tốc độ mòn phụ thuộc vào tải trọng áp đặt lên mẫu thử và hàm lượng pha cứng TiB<sub>2</sub>. Khi hàm lượng TiB<sub>2</sub> thấp, 2,5 %, tốc độ mòn phụ thuộc nhiều vào tải trọng nhưng với 10wt% TiB<sub>2</sub>, tốc độ mòn hầu như không phụ thuộc tải trọng và chỉ ở mức 0,2 mg/m. Tốc độ mòn của vật liệu so sánh C90300 ở tải trọng 29,4 N là 126,6 mg/m (do số liệu quá lớn nên không tiện đưa vào hình 6), như vậy có thể thấy độ mòn của nền đồng đã được cải thiện rất nhiều. Có được sự cải thiện lớn như vậy là nhờ độ cứng rất cao của các hạt TiB<sub>2</sub>, trên 2900 kgf/mm<sup>2</sup>.



Hình 6. Tốc độ mài mòn thay đổi theo hàm lượng TiB<sub>2</sub> và tải trọng

#### 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu compozit Cu-TiB<sub>2</sub> với các hàm lượng khác nhau. Các tính chất quan trọng của vật liệu đã được đo, theo đó:

- 1) Khi tăng hàm lượng TiB<sub>2</sub>, độ dẫn điện giảm. Tuy nhiên với 2,5 và 5wt% TiB<sub>2</sub> độ dẫn điện vẫn giữ ở mức khá cao, khoảng 75 và 65% so với Cu nguyên chất.
- 2) Cơ tính tăng đáng kể khi tăng hàm lượng TiB<sub>2</sub> tới 10wt%. Độ cứng đạt 97 HRC, trong khi tốc độ mòn giảm xuống 0,2 mg/m.
- 3) Tốc độ mài mòn của compozit đã được cải thiện rất đáng kể từ 126,6 mg/m xuống 0,5 mg/m so với compozit chứa 2,5% TiB<sub>2</sub> khi thử ở tải trọng 29,4N.

Việc ứng dụng các loại vật liệu compozit trên vào các chi tiết cụ thể cần một đề tài nghiên cứu ứng dụng. Chúng tôi mong sẽ sớm được đưa ra độc giả sớm nhất.

#### 5. TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] U.A. Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo, Z.A. Munir, *Chimica & Industria*, pp. 1-10, 2000.
- [2] J. P. Tu, N.Y. Wang, Y.Z. Yang., *Materials Letters*, vol. 52, pp. 448-452, 2002.
- [3] Q. Xu, X. Zhang., *Materials Science Forum*, vols. 475-479, pp. 1619-1622, 2005.
- [4] J. Lee and N. J. Kim, *Scripta Materialia*, vol. 39, No. 8, pp.1063-1069, 1998.

- [5] Z. Xinghong, Z. Chungcheng, Q. Wei, H. Xiaodong, V. L. Kvanin, *Composites Science and Technology*, vol. 62, pp. 2037-2041, 2000.
- [6] J.P. Tu, N.Y. Wang, Y.Z. Yang., *Materials Letters*, vol. 52, pp. 448–452, 2002.
- [7] Y. J. Kwon, M. Kobashi, T. Choh, N. Kanetake, *Scripta Materialia*, vol. 50, pp. 577-581, 2004.
- [8] M. Omori, *Materials Science and Engineering A*, vol. 287, pp. 183–188, 2000.
- [9] T. K. Jung, S. C. Lim, H. C. Kwon, M. S. Kim, *Materials Science Forum*, vols. 449-452, pp. 297-300, 2004.
- [10] P. Yih, D. D. L. Chung, *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 1703-1709, 1997.
- [11] Y. - S. Kwon, J. - S. Kim, J. - J. Park, H. - T. Kim, D. V. Dudina, *Material Science Forum*, vols. 449-452, pp. 1113-1116, 2004.
- [12] Y. - S. Kwon, J. - S. Kim, H. - T. Kim, J. - S. Moon, D. V. Dudina, O. I. Lomovsky, *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, vol. 10. No. 6, pp. 35-42, 2003.
- [13] R. M. Walkosak, *Welding copper and copper alloys*, American Welding Society, 1997.
- [14] American Welding Society (AWS) A5 Committee on Filler Metals and Allied Processes, *Specification for Copper and Copper-Alloy Bare Welding Rods and Electrodes*, American Welding Society, 2007.
- [15] R. M. German, *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing Hardcover*, Wiley-Interscience, 2005.

Ngày nhận bài: 07/05/2020

Ngày chấp nhận đăng: 11/11/2020