

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ДУДИНА ДИНА ВЛАДИМИРОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И
СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ В
УСЛОВИЯХ НЕРАВНОВЕСНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ И
ИМПУЛЬСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ**

Специальность: 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

Диссертация на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

доктор технических наук,

профессор Батаев Владимир Андреевич

Новосибирск-2017

Посвящаю памяти

моего отца

Дудина Владимира Романовича

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 ПРОЦЕССЫ НЕРАВНОВЕСНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ И ИМПУЛЬСНЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ	23
1.1 Физические основы метода электроискрового спекания и его место среди методов компактирования и обработки при помощи электромагнитных полей.....	26
1.2 Физические основы метода горячего прессования с использованием индукционного нагрева.....	32
1.3 Компактирование порошков, сопряженное с химическими превращениями	33
1.4 Формирование покрытий в условиях импульсных воздействий при детонационном напылении порошков	38
1.5 Получение композиционных порошков с использованием механической обработки в мельницах и особенности их структуры, определяющие поведение при компактировании	46
1.6 Применение методов электроискрового спекания и детонационного напыления для получения практически важных материалов и изделий	50
1.7 Постановка задачи и выбор объектов исследований	52
ГЛАВА 2 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В МАСШТАБЕ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ СПЕКАНИИ	55
2.1 Исследование вопроса о присутствии вещества в состоянии плазмы в пространстве между частицами в процессах электроискрового спекания	55
2.2 Удаление оксидных пленок, присутствующих на частицах металлов, при электроискровом спекании	57
2.3 Уменьшение размера кристаллитов при электроискровом спекании порошка меди..	64
2.4 Образование контактов между частицами железа и медной фольгой при электроискровом спекании	72
2.5 Морфологические изменения при взаимодействии между частицами железа и алюминия	77
2.6 Образование структурных неоднородностей при электроискровом спекании металлических материалов без приложения давления	85

2.7 Выводы по главе 2	90
ГЛАВА 3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ И ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ, СОПРЯЖЕННЫХ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ	92
3.1 Формирование композиционных материалов при электроискровом спекании, сопряжённом с химическими реакциями	92
3.1.1 Синтез и компактирование композитов B_4C-TiB_2 из смесей порошков $Ti-B-C$ для получения материалов с повышенной трещиностойкостью	92
3.1.2 Влияние морфологии композиционных частиц Ti_3SiC_2-Cu на микроструктуру, фазовый состав и свойства спеченных материалов	102
3.1.3 Синтез и компактирование борида никеля Ni_3B : сравнительный анализ структуры и свойств материалов, полученных реакционным электроискровым спеканием и спеканием продукта теплового взрыва	119
3.2 Формирование покрытий при детонационном напылении химически реагирующих систем	126
3.2.1 Реакционное поведение титана при детонационном напылении. Зависимость фазового состава и микроструктуры покрытий от условий напыления.....	126
3.2.2 Реакционное поведение порошков $Ti-TiC_x$ при детонационном напылении.....	140
3.2.3 Реакционное поведение никеля при детонационном напылении. Образование метастабильных фаз в покрытиях. Влияние углерода, введенного в порошковую смесь, на образование метастабильных фаз при напылении смесей «никель-аморфный углерод»	143
3.2.4 Восстановление диоксида титана TiO_2 продуктами детонации	151
3.2.5 Формирование композиционных покрытий при детонационном напылении Ti_3Al , $TiAl$ и $TiAl_3$	157
3.2.6 Межфазное взаимодействие при образовании покрытий при напылении композиционных порошков Ti_3SiC_2-Cu	172
3.2.7 Зависимость фазового состава и структуры покрытий от структуры напыляемого порошка Ti_3SiC_2-Cu	179
3.2.8 Прочность сцепления детонационных покрытий с подложкой	181
3.3 Выводы по главе 3	183

ГЛАВА 4 ПРИМЕНЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ И ИМПУЛЬСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛА И ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ НЕЖЕЛАТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	185
4.1 Структура и свойства композитов «металлическая матрица-частицы металлического стекла», полученных горячим прессованием с использованием индукционного нагрева	185
4.1.1 Преимущества металлического стекла как упрочняющей фазы в композитах с металлической матрицей	185
4.1.2 Структура и механические свойства композита «магний-сплав AZ91- $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ »	191
4.1.3 Структура и механические свойства композита «алюминиевый сплав A1520.0- $Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ »	194
4.1.4 Сравнительный анализ механических свойств композитов.....	199
4.2 Исследование стабильности аморфных сплавов $Ti_{33}Cu_{67}$ и $Fe_{83}B_{17}$ при воздействии импульсного электрического тока	201
4.3 Детонационное напыление порошков Ti_3SiC_2-Cu с сохранением фазового состава. Наследование структуры порошкового композита	213
4.4 Выводы по главе 4	215
ГЛАВА 5 ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХСЯ ОТСУТСТВИЕМ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ФАЗАМИ, ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ СПЕКАНИИ И ДЕТОНАЦИОННОМ НАПЫЛЕНИИ	216
5.1 Компактирование композиционных порошков $Ag-Fe$ методом электроискрового спекания с целью сохранения взаимного распределения фаз в материале.....	216
5.2 Электроискровое спекание композитов TiB_2-Cu . Повышение прочностных характеристик при сохранении высокой электропроводности.....	224
5.3 Особенности формирования микроструктуры покрытий, полученных детонационным напылением композиционных порошков TiB_2-Cu	229
5.4 Особенности формирования микроструктуры покрытий, полученных детонационным напылением композиционных порошков «медь-наноалмазы»	233
5.5 Диспергирование частиц серебра при детонационном напылении TiO_2-Ag	235
5.6 Выводы по главе 5	240

ГЛАВА 6 ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ	241
6.1 Оптимизация условий нанесения детонационных покрытий для предотвращения нежелательных химических реакций	241
6.2 Антибактериальные свойства композитов TiO_2-Ag . Способ повышения качества хирургической нити	242
6.3 Композиционные материалы TiB_2-Cu для электротехнических применений	244
6.4 Керамические композиты на основе карбида бора с повышенной трещиностойкостью	244
6.5 Применение полученных результатов в учебном процессе	245
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	246
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	253
БЛАГОДАРНОСТЬ	297
ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В ООО «СПЕЦПОКРЫТИЕ»	298
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В ООО «ЭТАЛОН»	301
ПРИЛОЖЕНИЕ В. АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ	304

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Развитие современного машиностроения и других отраслей промышленности требует разработки материалов с определенным комплексом физико-химических, механических и функциональных свойств. Производство изделий методами порошковой металлургии открывает возможности гибкого варьирования и контроля параметров, определяющих процессы структурообразования материалов [1–5]. Развитие порошкового материаловедения определяется современным уровнем технологий компактирования порошков. В последние годы с появлением новых методов получения порошков различного размера, морфологии и состава внимание материаловедов и инженеров привлечено к использованию неравновесных процессов компактирования, которые позволяют сохранить ценные характеристики материала, полученные в порошковом состоянии, а также контролировать процессы роста зерна и изменения фазового состава при получении объемного материала из порошка [3, 5]. Термин «неравновесные» используется для широкого спектра технологий и указывает на реализацию процессов получения компактных материалов и покрытий из порошков в условиях, далеких от равновесных (высокие скорости нагрева и охлаждения, высокие скорости деформации, импульсный характер воздействия) [6–26]. Неравновесные процессы компактирования порошков позволяют получить объемные материалы, содержащие метастабильные фазы, и материалы в метастабильном состоянии, что в свою очередь может обеспечить новый уровень механических и функциональных свойств.

Исследования природы процессов, определяющих формирование фазового состава и микроструктуры объемных материалов и покрытий в условиях неравновесного компактирования, необходимы для разработки технологий получения материалов с перспективными свойствами. С точки зрения контролируемого осуществления процессов компактирования композиционные системы представляют собой более сложные объекты по сравнению с однофазными материалами. С одной стороны, консолидация может успешно сочетаться с синтезом; с другой стороны, процессы компактирования могут осложняться протеканием нежелательных химических реакций.

В данной работе проведены исследования процессов формирования и свойств материалов, получаемых при помощи неравновесного компактирования методами электроискрового спекания и спекания при помощи индукционного нагрева, а также в условиях импульсных воздействий при детонационном напылении и в условиях действия однократных импульсов электрического тока. Актуальность работы обусловлена необходимостью более глубокого понимания возможностей и ограничений указанных методов для их более

эффективного использования в современных технологических процессах получения композиционных материалов и покрытий с улучшенными механическими и функциональными характеристиками.

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ 13-03-00263 а «Управление химическими реакциями при детонационном напылении: новые возможности создания покрытий с контролируемым фазовым составом и микроструктурой», 2013–2014 (руководитель Дудина Д. В.), 15-33-20061 мол_а_вед «Дизайн металл-углеродных композитов и пористых углеродных материалов в условиях контролируемой графитизации при консолидации порошков», 2015–2016 (руководитель Дудина Д. В.), 14-03-00164 а «Механизмы формирования и управление структурой и свойствами композиционных покрытий $Me-C$, полученных с использованием углерода, образующегося *in situ* при детонационном напылении», 2014–2016, проекта № 11.7662.2017/БЧ «Синтез и исследование свойств многослойных металл-интерметаллидных композиционных материалов с аморфной, квазикристаллической и нанокристаллической структурой», а также при поддержке грантов, в рамках которых осуществлялись зарубежные стажировки Дудиной Д. В. в 2001–2010 гг. в Университете Ульсана (Южная Корея), Политехническом Университете, Гренобль (Франция), Университете Калифорнии, Дэвис (США) и Федеральном Университете Сан-Карлоса (Бразилия).

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на большое число работ, направленных на исследование процессов компактирования порошковых материалов методом электроискрового спекания (А. И. Райченко, Z. Munir, E. A. Olevsky, A. K. Mukherjee, O. Guillon, U. Anselmi-Tamburini) [7, 9–19, 22–26], аспекты, связанные с взаимодействием между отдельными частицами в условиях протекания электрического тока через пористый компакт, изучены недостаточно. В имеющейся литературе недостаточное внимание уделяется механизмам возникновения неоднородностей химического состава и микроструктурных неоднородностей в материалах, получаемых электроискровым спеканием. Вопрос о присутствии и роли плазмы в процессах электроискрового спекания остается спорным.

Работы по получению, микроструктурному дизайну и исследованию механических свойств композиционных материалов с металлическими матрицами, упрочненных частицами аморфных металлических сплавов (металлических стекол), начали появляться недавно и были посвящены упрочнению алюминия (S. Scudino, J. Eckert) [27–32]. Возможность получения композитов с матрицами из сплавов алюминия и магния ранее не рассматривалась.

Несмотря на то, что детонационное напыление известно уже несколько десятилетий, и работы по нанесению детонационных покрытий проводились несколькими коллективами (Е. А.

Астахов, А. И. Зверев, Ю. А. Харламов, В. Х. Кадыров, С. С. Бартенев, Ю. П. Федько, А. И. Григоров, Ю. Н. Николаев, Т. П. Гавриленко, В. Ю. Ульяницкий, В. И. Яковлев) [20–21, 33–39], химические реакции, сопровождающие процесс детонационного напыления и влияющие на фазовый состав и структуру покрытий, были изучены недостаточно.

Объект исследований

Объектами исследований являются композиционные материалы и покрытия на основе металлов, керамики и интерметаллидов, получаемые неравновесными методами – электроискровым спеканием, горячим прессованием с использованием индукционного нагрева, детонационным напылением и обработкой одиночными импульсами электрического тока.

Предмет исследований

Предметом исследований являются фазовые и структурные превращения, происходящие в композиционных материалах и покрытиях при электроискровом спекании, горячем прессовании с использованием индукционного нагрева, детонационном напылении и воздействии одиночных импульсов электрического тока.

Цель и задачи исследований

Целью работы являлось установление закономерностей формирования фазового состава и структуры композиционных материалов и покрытий, образующихся в условиях неравновесного компактирования порошков и импульсных воздействий как основы для разработки технологий получения материалов с контролируемыми механическими и функциональными свойствами.

В работе решались следующие задачи:

- 1) исследовать закономерности физико-химических процессов и морфологических изменений в масштабе отдельных частиц при электроискровом спекании порошков;
- 2) выявить закономерности формирования микроструктуры композиционных материалов при электроискровом спекании в условиях протекания химических реакций между компонентами порошковой смеси;
- 3) определить зависимость фазового состава и микроструктуры композиционных покрытий, получаемых детонационным напылением при протекании химических реакций напыляемого материала с компонентами атмосферы напыления и межфазных взаимодействий в композиционных порошках, от условий напыления;

4) исследовать возможность сохранения метастабильных фаз – металлических стекол – при компактировании композиционных порошков и обработке аморфных металлических сплавов одиночными импульсами электрического тока;

5) выявить возможные микроструктурные изменения при электроискровом спекании и детонационном напылении композиционных порошков, состоящих из химически не взаимодействующих фаз, и определить способы их контроля;

6) исследовать эффективность методов неравновесного компактирования для получения композиционных керамических материалов с повышенной трещиностойкостью и композитов с металлическими матрицами с высокой механической прочностью и высокой электропроводностью.

Научная новизна работы

1. На примере спекания порошка меди впервые показана возможность уменьшения среднего размера кристаллитов в компактах, полученных электроискровым спеканием, относительно порошкового состояния. Предложены механизмы уменьшения размера кристаллитов в пористом спеченном материале относительно исходного порошка: 1) плавление и быстрое охлаждение локальных областей пористого компакта при прохождении через него импульсного электрического тока, приводящие к формированию мелкокристаллической структуры; 2) образование наноразмерных частиц металла при восстановлении оксидных пленок, присутствовавших на поверхности частиц порошка, углеродом в областях контакта спекаемого материала с графитовой фольгой/оснасткой.

2. Впервые применен метод *in situ* атомно-эмиссионной спектроскопии для анализа вещества в межчастичном пространстве компактов в процессе электроискрового спекания для исследования вопроса о возможном присутствии вещества в плазменном состоянии. Метод *in situ* атомно-эмиссионной спектроскопии позволил показать отсутствие переходов вещества в плазменное состояние в процессах электроискрового спекания.

3. Показано, что при электроискровом спекании композиционных агрегатов, полученных механической обработкой порошковых реагентов в высокоэнергетической мельнице, важную роль в микроструктурных изменениях и фазовых превращениях в спекаемом материале играет морфология агрегатов: малая площадь контакта между агрегатами способствует локальному плавлению и протеканию химических реакций на контактах между агрегатами в компактах из электропроводящих материалов.

4. На примере получения композитов B_4C-TiB_2 синтезом в смеси порошков $Ti-B-C$, совмещенным со спеканием, показано, что в случае присутствия в структуре композитов агрегатов частиц фазы с более высокой температурой плавления (в случае композитов B_4C-TiB_2

– присутствия агрегатов частиц диборида титана), электроискровое спекание не позволяет устранить пористость, связанную с недостаточным спеканием частиц в объеме агрегатов. Достижение равномерного распределения реагента, участвующего в образовании фазы с более высокой температурой плавления, в исходной порошковой смеси реагентов является ключевым фактором устранения пористости спеченных композитов.

5. Определены состав и структура покрытий, содержащих продукты взаимодействия напыляемых материалов с продуктами детонации и газом-носителем для широкого спектра материалов с использованием оборудования нового поколения с возможностью гибкого изменения и контроля параметров процесса детонационного напыления. Выявлено существенное влияние небольших изменений объема взрывчатой смеси и соотношения O_2/C_2H_2 на фазовый состав и структуру покрытий. Используя ранее установки детонационного напыления не позволяли наблюдать и исследовать данные эффекты из-за ограниченных возможностей контроля параметров процесса. В настоящей работе установлены закономерности протекания реакций окисления, восстановления, карбидообразования и нитрирования в зависимости от соотношения O_2/C_2H_2 и природы газа-носителя. Впервые показано, что в условиях взаимодействия частиц порошка с газообразными компонентами атмосферы напыления образуются покрытия из чередующихся слоев, различающихся по химическому и фазовому составам.

6. На примерах аморфных металлических сплавов на основе циркония и меди впервые показана принципиальная возможность использования частиц металлических стекол в качестве упрочняющих фаз для композитов с матрицами из сплавов алюминия и магния. Показано, что с помощью неравновесного компактирования порошковых смесей, содержащих частицы металлического стекла, возможно получение беспористых компактов при сохранении аморфной структуры упрочняющей фазы.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость полученных в работе данных заключается в расширении знаний о природе физико-химических процессов, происходящих при электроискровом спекании порошков, и развитии представлений о формировании структуры детонационных покрытий в процессах, сопровождающихся химическими превращениями напыляемого материала.

Практическая значимость работы заключается в

- 1) разработке керамических композиционных материалов B_4C-TiB_2 с повышенной трещиностойкостью по сравнению с монофазным карбидом бора для применения в бронекерамических защитных элементах;

- 2) разработке композитов TiB_2-Cu , сочетающих высокие значения электропроводности и механической прочности;
- 3) создании основ разработки нового класса композитов – композитов с металлической матрицей, упрочненных частицами металлического стекла, при получении которых методом порошковой металлургии полностью решается проблема остаточной пористости за счет снижения вязкости металлического стекла при температуре компактирования и выполнения им функции связующего;
- 4) определении возможностей целенаправленного синтеза соединений и материалов при детонационном напылении и предотвращения нежелательных химических реакций напыляемых материалов с компонентами атмосферы напыления; результаты исследований закономерностей реакционного поведения материалов при детонационном напылении используются в ООО «НПО Спецпокрытие» и ООО «ИВК Эталон» при оптимизации условий детонационного напыления широкого спектра материалов; акты об использовании результатов диссертационной работы в ООО «НПО Спецпокрытие» и ООО «ИВК Эталон» представлены в приложении к диссертации;
- 5) определении условий диспергирования серебра при детонационном напылении порошков $TiO_2-2,5\text{об.}\%Ag$ и образования наноразмерных частиц серебра в покрытиях; антибактериальные свойства и отсутствие токсичности композиций показаны на примере их успешного применения для решения задач ветеринарии; запатентован способ повышения качества хирургической нити с использованием покрытий из композиций TiO_2-Ag .

Методология и методы исследования

Для исследования особенностей формирования и структуры композиционных материалов и покрытий в условиях неравновесного компактирования и импульсных воздействий использовали порошковые материалы с микронными и наноразмерными кристаллитами. В качестве исходных порошковых материалов использовали коммерчески доступные порошки, композиционные порошковые смеси, полученные обработкой смесей исходных порошков в планетарных и вибрационных мельницах, порошки, полученные измельчением лент аморфных сплавов, а также порошковые продукты, полученные методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и теплового взрыва в механически обработанных смесях. Ленты аморфных металлических сплавов получали быстрой закалкой расплава.

При выполнении работы использовали ресурсы и оборудование НГТУ, ИХТТМ СО РАН, Института гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, Университета Ульсана (Южная Корея), Университета Калифорнии, Дэвис (США) и Политехнического Университета,

Гренобль (Франция). Электроискровое спекание порошков *Spark Plasma Sintering* проводили на установках *SPS-515S* и *1050 Dr. Sinter* производства компании *Sumitomo Coal Mining Co.* (Япония) и установке *Labox 1575* компании *SINTER LAND Inc.* (Япония) с использованием графитовых пресс-форм. Измерение температуры осуществляли при помощи термопары, помещенной в отверстие в стенке пресс-формы, или пирометра, сфокусированного на отверстии. Определение присутствия вещества в состоянии плазмы в объеме пористого компакта при электроискровом спекании при помощи метода *in situ* атомно-эмиссионной спектроскопии проводили с использованием оптоволоконного датчика *FL-400*, *Ocean Optics* (США) и спектрометра *HR4000*, *Ocean Optics* (США). Горячее прессование с использованием индукционного нагрева проводили на специально сконструированной установке в Политехническом Университете, Гренобль (Франция). Горячее прессование с использованием внешних нагревателей проводили на установке, разработанной в Институте автоматике и электрометрии СО РАН. Детонационное напыление порошков проводили на установке с компьютерным управлением *Computer-Controlled Detonation Spraying (CCDS2000)*, разработанной в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН. Расчет температур и скоростей частиц проводили при помощи компьютерного кода “*LII*”, разработанного в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН. Для исследования морфологии порошков и микроструктуры спеченных материалов и покрытий использовали растровые электронные микроскопы *JEOL JSM 6500F* (Япония), *FEI XL30-SFEG* (США), *LEO S440* (Германия), *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope* (Япония), *Hitachi-3400S* (Япония), *MERLIN Compact Carl Zeiss* и *Carl Zeiss EVO50* (Германия) с приставками для микрорентгеноспектрального анализа. Образцы для микроструктурных исследований готовили с использованием металлографических методик. Тонкую структуру спеченных материалов и покрытий исследовали при помощи просвечивающей электронной микроскопии на приборе *Technai-G2 20 (FEI, США)*. Рентгеновские исследования порошков, спеченных материалов и покрытий проводили с помощью рентгеновских дифрактометров *D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия)*, *Rigaku RAD-3C* (Япония), *Panalytical X'Pert* (Нидерланды) и ДРОН-3 (Россия). Обработку рентгенограмм по методу Ритвельда проводили при помощи программы *TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Германия)*. Измерения твердости спеченных материалов и покрытий проводили с использованием стандартных методик. Измерение прочности композитов на сжатие проводили на универсальной машине *Zwick 1455* (Германия). Измерение прочности связи детонационных покрытий с подложкой проводили штифтовым методом. Для измерения электропроводности спеченных материалов использовали метод вихревых токов. Доверительные интервалы значений измеряемых величин были рассчитаны для доверительной вероятности 0,95.

Положения, выносимые на защиту

1. При формировании пористых компактов из металлических порошков методом электроискрового спекания возможно получение материалов с меньшим размером кристаллитов по сравнению с исходным порошком за счет локального плавления областей материала и быстрого охлаждения, а также образования дисперсных частиц металла при восстановлении оксидных пленок.

2. Удаление оксидных пленок с поверхности металлических частиц при электроискровом спекании происходит за счет восстановления оксидов углеродом при контакте спекаемого материала с графитовой фольгой или элементами графитовой оснастки и не связано с действием электрического тока.

3. При электроискровом спекании композиционных агрегатов, полученных механической обработкой порошковых реагентов в высокоэнергетической мельнице, малая площадь контакта между агрегатами способствует локальному плавлению и протеканию химических реакций на контактах между агрегатами в случае протекания электрического тока через компакт.

4. Реакционное поведение материалов при детонационном напылении может гибко контролироваться за счет варьирования соотношения O_2/C_2H_2 , объема взрывчатой смеси и природы газа-носителя.

5. Неравновесное компактирование порошков позволяет получить композиты с матрицами из сплавов алюминия и магния и включениями из аморфных металлических сплавов в качестве упрочняющей фазы.

Степень достоверности и апробация результатов

Степень достоверности результатов работы определяется использованием современных методов анализа состава и структуры материалов, воспроизводимостью результатов, применением стандартных методик статистической обработки полученных данных, соответствием результатов, полученных различными методами исследований, а также отсутствием противоречий между сделанными выводами по работе и современными представлениями о природе процессов, протекающих в компактируемых порошковых материалах в неравновесных условиях.

Результаты работы были представлены на следующих конференциях: *Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures"*, Sendai, Japan, 2017 (приглашенный доклад); *Materials Science and Technology-2016, Salt Lake City, UT, USA* (приглашенный доклад); *23rd International Conference on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM-2016)*, Nara, Japan, 2016; *Japan-Russia Joint Seminar "Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure"*, Sendai, Japan, 2016; *International*

Forum on Strategic Technology (IFOST-2016), Новосибирск, 2016; VIII Международная конференция, «Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике», Новосибирск, 2015; VI Всероссийская конференция «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине» (*CLAPT-2015*), Новосибирск, 2015; Международная Российско-Казахстанская школа-конференция «Химические технологии функциональных материалов», Новосибирск, 2015; *Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure in conjunction with IMR Workshop on Advanced Materials Development and their Applications by Using Spark Plasma Sintering and 19th SPS Forum, Sendai, Japan*, 2014; 18th *International Microscopy Congress, Prague, Czech Republic*, 2014; Международная конференция «Физическая мезомеханика многоуровневых систем-2014: моделирование, эксперимент, приложения», Томск, 2014; *International Conference on Surface Engineering for Research and Industrial Applications, INTERFINISH-SERIA*, Новосибирск, 2014; 2^я, 3^я, 4^я и 5^я Международные школы-семинары «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей», Москва, 2013, 2014, 2015, 2016 (приглашенные доклады); *Materials Science and Technology-2013, Montreal, Canada*, 2013; Всероссийская конференции «Взрыв в физическом эксперименте», Новосибирск, 2013; VI *International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”*, Новосибирск, 2013; *World Congress on Engineering and Technology, Beijing, China*, 2012; *Summer School on Micro- and Nanostructural Characterization of Materials (focused on Electron Microscopy), Thessaloniki, Greece*, 2012; *Materials Science and Technology-2011, Columbus, OH, USA*, 2011; *International Thermal Spray Conference ITSC-2011, Hamburg, Germany*, 2011; 9th *Israeli-Russian Bi-National Workshop “The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials”*, Белокуриха, 2010; *WPI-Europe Workshop on Metallic Glasses and Related Materials, Grenoble, France*, 2009 (приглашенный доклад); *Korean Powder Metallurgy Institute Spring Meeting, Jeonju, South Korea*, 2008; *Summer Conference Program on Advanced Thermostructural Materials, International Center for Materials Research, UC Santa Barbara, CA, USA*, 2006; V *International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying*, Новосибирск, 2006; IX *Korea-Russia International Symposium on Science and Technology*, Новосибирск, 2005; 15th *International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, Hamburg, Germany*, 2005; X *Topical Seminar of Asia-Pacific Academy of Materials (APAM) “Nanoscience and technology”*, Новосибирск, 2003; IV *International Conference on Mechanochemistry and Mechanical alloying, Braunschweig, Germany*, 2003.

Личный вклад автора

Диссертационная работа обобщает результаты исследований, проведенных непосредственно автором и в сотрудничестве с коллегами в период с 2001 по 2017 гг. Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследований, участии в планировании и проведении экспериментов, анализе полученных закономерностей, обработке и обобщении результатов, формулировке выводов и подготовке рукописей публикаций.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 55 работ, из них 43 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в *Web of Science* и *Scopus*, а также журналах, входящих в список ВАК, 3 монографии (одна из монографий индексирована в *Scopus*), 7 статей в прочих изданиях, 1 статья в справочном издании издательства *Elsevier*, получен 1 патент.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 512 наименований и трех приложений. Общий объем диссертации составляет 305 страниц, включая 148 рисунков и 28 таблиц.

Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных *Web of Science/Scopus*, и журналах, входящих в список ВАК

1. Dudina, D. V. *Elimination of oxide films during Spark Plasma Sintering of metallic powders: A case study using partially oxidized nickel* / D. V. Dudina, B. B. Bokhonov // *Adv. Powder Technol.* – 2017. – V.28. – P.641–647.

2. Дудина, Д. В. Использование установки электроискрового спекания для термической обработки порошковых и компактных материалов / Д. В. Дудина // *Неорганические материалы* – 2017. – Т.53. – №6. – С.673–678.

3. Дудина, Д. В. Электроискровое спекание смесей металлических порошков и композитов с металлическими матрицами: особенности формирования структуры и свойства спеченных материалов/ Д. В. Дудина // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2017. – №2. – С. 45–54.

4. Dudina, D. V. *Formation of aluminum particles with shell morphology during pressureless Spark Plasma Sintering of Fe-Al mixtures: current-related or Kirkendall effect?* / D. V. Dudina, B. B. Bokhonov, A. K. Mukherjee // *Materials*. – 2016. – V.9. – P.375 (10 p.).

5. Dudina, D. V. *Detonation spraying behavior of TiC_x-Ti powders and the role of reactive processes in the coating formation* / D. V. Dudina, G. A. Pribytkov, M. G. Krinitcyn, M. A. Korchagin, N. V. Bulina, B. B. Bokhonov, I. S. Batraev, D. K. Rybin, V. Yu. Ulianitsky // *Ceram. Intl.* – 2016. – V.42. – P.690–696.
6. Dudina, D. V. *Network distribution of reinforcements in composites produced by sintering: microstructure formation and influence on consolidation behavior and properties* / D. V. Dudina, B. B. Bokhonov, A. K. Mukherjee // *J. Ceram. Soc. Japan* – 2016. – V.124. – P.289–295.
7. Ulianitsky, V. Yu. *The influence of the in-situ formed and added carbon on the formation of metastable Ni-based phases during detonation spraying* / V. Yu. Ulianitsky, D. V. Dudina, I. S. Batraev, D. K. Rybin, N. V. Bulina, A. V. Ukhina, B. B. Bokhonov // *Mater. Lett.* – 2016. – V.181. – P.127–131.
8. Wang, Z. *Microstructure and mechanical behavior of metallic glass fiber-reinforced Al alloy matrix composites* / Z. Wang, K. Georgarakis, K. Nakayama, Y. Li, A. Tsarkov, G. Xie, D. Dudina, D. Louzguine, A. R. Yavari // *Sci. Rep.* – 2016. – V.6. – Article number 24384 (11 p.).
9. Ухина, А. В. Синтез и компактирование борида никеля Ni₃B методом электроискрового спекания / А. В. Ухина, Д. В. Дудина, М. А. Корчагин, Ю. Г. Матейшина, Н. В. Булина, А. Г. Анисимов, В. И. Мали, И. С. Батраев // *Химия в инт. уст. разв.* – 2016. – №2. – С.203–208.
10. Dudina, D. V. *Structural and mechanical characterization of detonation coatings formed by reaction products of titanium with components of the spraying atmosphere* / V. Yu. Ulianitsky, D. V. Dudina, S. V. Panin, I. V. Vlasov, I. S. Batraev, B. B. Bokhonov // *AIP Conference Proc.* – 2016. – V.1783. – P. 020228-1–020228-1-4.
11. Dudina, D. V. *Inter-particle interactions in partially densified compacts of electrically conductive materials during Spark Plasma Sintering* / D. V. Dudina, A. V. Ukhina, A. E. Brester, V. I. Mali, A. G. Anisimov, B. B. Bokhonov // *Proc. International Forum on Strategic Technology (IFOST-2016), Novosibirsk, Russia, June 1–3, 2016.* – P.139–143.
12. Dudina, D. V. *Smaller crystallites in sintered materials? A discussion of the possible mechanisms of crystallite size refinement during pulsed electric current-assisted sintering* / D. V. Dudina, A. G. Anisimov, V. I. Mali, N. V. Bulina, B. B. Bokhonov // *Mater. Lett.* – 2015. – V.144. – P.168–172.
13. Georgarakis, K. *Crystallization of Fe₈₃B₁₇ amorphous alloy by electric pulses produced by a capacitor discharge* / K. Georgarakis, D. V. Dudina, V. I. Mali, A. G. Anisimov, N. V. Bulina, A. Moreira Jorge Jr., A. R. Yavari // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Proc.* – 2015. – V.120. – P.1565–1572.

14. *Ulianitsky, V. Yu. Detonation spraying of titanium and formation of coatings with spraying atmosphere-dependent phase composition / V. Yu. Ulianitsky, D. V. Dudina, I. S. Batraev, A. I. Kovalenko, N.V. Bulina, B. B. Bokhonov // Surf. Coat. Technol. – 2015. – V.261. – P.174–180.*
15. *Dudina, D. V. Detonation spraying of Ti-Al intermetallics: phase and microstructure development of the coatings / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Yu. Ulianitsky, N. V. Bulina, M. A. Korchagin, O. I. Lomovsky // Mater. Manufact. Processes. – 2015. – V.30. – P.724–729.*
16. *Dudina, D. V. Formation routes of nanocomposite coatings in detonation spraying of Ti_3SiC_2 -Cu powders / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Yu. Ulianitsky, N. V. Bulina, M. A. Korchagin, I. A. Bataev, A. Moreira Jorge Jr. // J. Thermal Spray Technol. – 2014. – V.23. – P.1116–1123.*
17. *Dudina, D. V. Inter-particle interactions during consolidation of Ti_3SiC_2 -Cu powders influenced by preliminary mechanical milling / D. V. Dudina, V. Yu. Ulianitsky, I. S. Batraev, M. A. Korchagin, V. I. Mali, A. G. Anisimov, O. I. Lomovsky // Химия в инт. уст. разв. – 2014. – Т.22. – С.31–37.*
18. *Dudina, D. V. Possibilities of the Computer-Controlled Detonation Spraying method: a chemistry viewpoint / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Y. Ulianitsky, M. A. Korchagin // Ceram. Intl. – 2014. – V.40. – P.3253–3260.*
19. *Dudina, D. V. Control of interfacial interaction during detonation spraying of Ti_3SiC_2 -Cu composites / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Y. Ulianitsky, M. A. Korchagin, G. V. Golubkova, S. Y. Abramov, O. I. Lomovsky // Inorg. Mater. – 2014. – V.50. – P.35–39.*
20. *Yurlova, M. S. Electric pulse consolidation: an alternative to spark plasma sintering / M. S. Yurlova, V. D. Demenyuk, L. Yu. Lebedeva, D. V. Dudina, E. G. Grigoryev, E. A. Olevsky // J. Mater. Sci. – 2014. – V.49. – P.952–985.*
21. *Ulianitsky, V. Yu. In situ formation of metal-ceramic composite coatings by detonation spraying of titanium / V. Yu. Ulianitsky, D. V. Dudina, I. S. Batraev, N. V. Bulina, A. I. Kovalenko, M. A. Korchagin, B. B. Bokhonov // AIP Conference Proc. – 2014. – V.1623. – P.647–650.*
22. *Olevsky, E. A. Outside mainstream electronic databases: Review of studies conducted in the USSR and post-soviet countries on electric current-assisted consolidation of powder materials / E. A. Olevsky, E. V. Aleksandrova, A. M. Ilyina, D. V. Dudina, A. N. Novoselov, K. Y. Pelve, E. G. Grigoryev // Materials. – 2013. – V.6. – P.4375–4440.*
23. *Dudina, D. V. Reactive Spark Plasma Sintering: successes and challenges of nanomaterial synthesis / D. V. Dudina, A. K. Mukherjee // J. Nanomater. – 2013. – Article ID 625218 (12 p.).*
24. *Bokhonov, B. B. Recrystallisation-accompanied phase separation in Ag-Fe and Ag-Ni nanocomposites: a route to structure tailoring of nanoporous silver / B. B. Bokhonov, D. V. Dudina // RSC Adv. – 2013. – V.3. – P.12655–12661.*

25. Dudina, D.V. *Ti₃SiC₂-Cu composites by mechanical milling and Spark Plasma Sintering: possible microstructure formation scenarios* / D. V. Dudina, V. I. Mali, A. G. Anisimov, N. V. Bulina, M. A. Korchagin, O. I. Lomovsky, I. A. Bataev, V. A. Bataev // *Metals Mater. Intl.* – 2013. – V.19. – P.1235–1241.
26. Dudina, D.V. *Compositional variations in the coatings formed by detonation spraying of Ti₃Al at different O₂/C₂H₂ ratios* / D. V. Dudina, M. A. Korchagin, S. B. Zlobin, V.Yu. Ulianitsky, O. I. Lomovsky, N. V. Bulina, I. A. Bataev, V. A. Bataev // *Intermetallics.* – 2012. – V.29. – P.140–146.
27. Dudina, D. V. *Detonation spraying of TiO₂-2.5vol.%Ag powders in a reducing atmosphere* / D. V. Dudina, S. B. Zlobin, N. V. Bulina, A. L. Bychkov, V. N. Korolyuk, V.Yu. Ulianitsky, O. I. Lomovsky // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V.32. – P.815–821.
28. Dudina, D. V. *Detonation spraying of TiO₂-Ag: controlling the phase composition and microstructure of the coatings* / D. V. Dudina, S. B. Zlobin, V. Yu. Ulianitsky, O. I. Lomovsky, N. V. Bulina, I. A. Bataev, V. A. Bataev // *Ceram. Trans.* – 2012. – V.237. – P.161–169.
29. Dudina, D. V. *Crystallization of Ti₃₃Cu₆₇ metallic glass under high-current density electrical pulses* / D. V. Dudina, V. I. Mali, A. G. Anisimov, O. I. Lomovsky, M. A. Korchagin, N. V. Bulina, M. A. Neklyudova, K. Georgarakis, A. R. Yavari // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – V.6. – P.512–519.
30. Дудина, Д. В. *Образование субмикронных и наночастиц серебра при детонационном напылении порошков TiO₂-Ag* / Д. В. Дудина, С. Б. Злобин, В. Ю. Ульяницкий, О. И. Ломовский, А. Л. Бычков, И. А. Батаев, В. А. Батаев // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты).* – 2011. – №3. – С.73–76.
31. Dudina, D. V. *Cu-based metallic glass particle additions to significantly improve overall compressive properties of an Al alloy* / D. V. Dudina, K. Georgarakis, Y. Li, M. Aljerf, M. Braccini, A. R. Yavari, A. Inoue // *Composites Part A.* – 2010. – V.41. – P.1551–1557.
32. Kim, J. S. *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. Kim, Y. S. Kwon, J. J. Park, C. K. Rhee // *J. Nanosci. Nanotech.* – 2010. – V.10. – P.252–257.
33. Dudina, D. V. *A magnesium alloy matrix composite reinforced with metallic glass* / D. V. Dudina, K. Georgarakis, Y. Li, M. Aljerf, A. LeMoulec, A. R. Yavari, A. Inoue // *Comp. Sci. Tech.* – 2009. – V.69. – P.2734–2736.
34. Hulbert, D. M. *The synthesis and consolidation of hard materials by Spark Plasma Sintering* / D. M. Hulbert, D. Jiang, D. V. Dudina, A. K. Mukherjee // *Int. J. Refractory Met. Hard Mater.* – 2009. – V.27. – P.367–375.

35. Dudina, D. V. *In-situ boron carbide-titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering* / D. V. Dudina, D. M. Hulbert, D. Jiang, C. Unuvar, S. J. Cytron, A. K. Mukherjee // *J. Mater. Sci.* – 2008. – V.43. – P.3569–3576.
36. Hulbert, D. M. *The absence of plasma in “Spark Plasma Sintering”* / D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V.104. – P.033305-1–033305-7.
37. Lomovsky, O. I. *Formation of cold and detonation sprayed coatings from TiB₂-Cu nanocomposite powders produced by mechanical milling* / O. I. Lomovsky, D. V. Dudina, V. Yu. Ulianitsky, S. B. Zlobin, V. F. Kosarev, S. V. Klinkov, M. A. Korchagin, I. A. Rozhkov, D. H. Kwon, J. S. Kim, Y. S. Kwon // *Chem. Sust. Dev.* – 2007. – V.15. – P.197–201.
38. Kwon, D. H. *Thermal stability and properties of Cu-TiB₂ nanocomposites prepared by combustion synthesis and Spark Plasma Sintering* / D. H. Kwon, T. D. Nguyen, D. Dudina, J. W. Kum, P. P. Choi, J. S. Kim, Y. S. Kwon // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – V.534–536. – P.1517–1520.
39. Kwon, D. H. *Properties of dispersion strengthened Cu-TiB₂ nanocomposites prepared by Spark Plasma Sintering* / D. H. Kwon, T. D. Nguyen, D. Dudina, J. S. Kim, Y. J. Yum, Y. S. Kwon // *Solid State Phenomena.* – 2007. – V.119. – P.63–66.
40. Kwon, Y. S. *Cu-based nanocomposites produced by a non-equilibrium method* / Y. S. Kwon, J. S. Kim, P. P. Choi, J. H. Song, D. Dudina // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2005. – V.11. – P.103–109.
41. Kwon, Y.-S. *Spark plasma sintering of Cu-TiB₂ nanocomposite* / Y.-S.Kwon, H.-T. Kim, J.-S. Kim, D. V. Dudina // *In: Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic energy Sources, Proc. Int. Symp., March 19–22, 2004, Osaka, Japan, S. Miyake (Ed.), Elsevier, 2005.* – P.293–296.
42. Kwon, Y.-S. *Microstructure changes in TiB₂-Cu nanocomposite under sintering* / Y.-S. Kwon, D. V. Dudina, M. A. Korchagin, O. I. Lomovsky // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V.39. – P.5325–5331.
43. Kwon, Y.-S. *Microstructure of Cu-TiB₂ nanocomposite during Spark Plasma Sintering* / Y.-S. Kwon, J.-S. Kim, J.-J. Park, H.-T. Kim, D. V. Dudina // *Mater. Sci. Forum.* – 2004. – V.449–452. – P.1113–1116.

Патент

1. Пат. № 2517121 Российская Федерация, А61L17/14 (2006.01), А61L31/00 (2006.01). Способ повышения качества хирургической нити / Титова М.А., Коптев В.Ю., Казанцева А.С., Шкиль Н.А., Бычков А.Л., Дудина Д.В., Ломовский О.И.; заявитель и патентообладатель ГНУ ИЭВСиДВ Россельхозакадемии, ИХТТМ СО РАН. – № 2012135915/15; заявл. 21.08.2012, опубл. 27.02.2014, Бюл. № 15, 7 с.

Монографии

1. Dudina, D. V. *Microstructure formation of particle-reinforced metal matrix composite coatings produced by thermal spraying* / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V.Yu. Ulianitsky // In: J. Paulo Davim (Ed.), *Metal Matrix Composites: Materials, Manufacturing and Engineering*, Berlin, Germany, De Gruyter, 2014. – P.103–122.
2. Dudina, D. V. *Reactive Spark Plasma Sintering for the production of nanostructured materials* / D. V. Dudina, A. K. Mukherjee // In: S. Sinha, N. K. Navani (Eds.), *Nanotechnology Series, vol.4: Nanomaterials and Nanostructures, USA, Studium Press LLC*, 2013. – P.237–264.
3. Dudina, D. V. *Metal matrix composites reinforced with metallic glass particles: state of the art* / D. V. Dudina, K. Georgarakis, A. R. Yavari // In: J. Paulo Davim (Ed.), *Metal Matrix Composites, USA, Nova Science Publishers, Inc.*, 2012. – P.1–30 (монография индексирована в Scopus).

Статья в справочном издании

1. Dudina, D.V. *Superplasticity: Where the deformation mechanism is also an industry* / D. V. Dudina, R. S. Mishra, A. K. Mukherjee // In: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, S. Hashmi (Ed.), Oxford, Elsevier, 2016. – P.1–8.

Статьи в прочих изданиях

1. Брестер, А. Е. Синтез пористого алюминиды железа FeAl методами электроискрового спекания и горячего прессования / А. Е. Брестер, Д. В. Дудина, А. Г. Анисимов, Б. Б. Бохонов, А. В. Ухина, И. Н. Сквородин, В. И. Мали, Н. Ф. Уваров // *Химические технологии функциональных материалов: Материалы 2 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. шк.-конф., Алматы, 26–27 мая 2016.* – С. 45–48.
2. Ульяницкий, В. Ю. Фазообразование в покрытиях при детонационном напылении металлов в восстановительных условиях / В. Ю. Ульяницкий, И. С. Батраев, А. И. Коваленко, Д. В. Дудина, О. И. Ломовский // Доклады VI Всероссийской конференции «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине» (CLAPT-2015), Новосибирск, «Параллель», 2015. – Т.1. – С.253–256.
3. Батраев, И. С. Формирование покрытий при детонационном напылении композиционных порошков с нанодисперсными включениями / И. С. Батраев, А. И. Коваленко, Д. К. Рыбин, А. В. Ухина, Е. А. Черняев, А. А. Гридасова, Д. В. Дудина, М. А. Корчагин, В. Ю. Ульяницкий // *Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. VII Ставеровские чтения. Труды Всерос. научно-техн. конф. с междунар. участием, Красноярск, 22–23 октября 2015.* – С. 140–141.

4. *Ulianitsky, V. Yu. Chemical reactions of different types in detonation sprayed powders as tools of coating design / V. Yu. Ulianitsky, I. S. Batraev, D. V. Dudina, N. V. Bulina // DVS Berichte 302 (Proceedings of the German Welding Society), paper presented at ITSC-2014, Barcelona, Spain, 2014. – P.525–530 (на электронном носителе, ISBN 978-3-87155-574-9).*
5. *Mali, V. I. Spark Plasma Sintering for the production of micron- and nanoscale materials / V. I. Mali, A. G. Anisimov, V. D. Kurguzov, D.V. Dudina, B. B. Bokhonov // Proc. Taiwan-Russia Bilateral Symp. Materials Processing at micro and nano level, Novosibirsk, 2013. – P.116–119.*
6. *Dudina, D. V. Detonation sprayed coatings: tailored phase composition and new microstructural feature / D. V. Dudina, V. Yu. Ulianitsky, S. B. Zlobin, N. V. Bulina, O. I. Lomovsky // In: T. S. Sudarshan, M. Jeandin, V. Fridrici (eds.), Surface Modification Technologies XXVI, Valardocs, India, 2013. – P.377–384.*
7. *Dudina, D. V. Detonation spraying of TiO₂-Ag powders under a controllable atmosphere / D. V. Dudina, S. B. Zlobin, V. Yu. Ulianitsky, N. V. Bulina, A. L. Bychkov, O. I. Lomovsky // Proc. Intl. Thermal Spray Conference-2011, Hamburg, Germany, 2011. – P.526–530.*

ГЛАВА 1

ПРОЦЕССЫ НЕРАВНОВЕСНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ И ИМПУЛЬСНЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

Неравновесное компактирование порошков представляет собой перспективную альтернативу печному спеканию порошковых заготовок, полученных холодным прессованием, и традиционным методам компактирования под давлением. Горячая экструзия и горячее одноосное и изостатическое прессование эффективны для получения материалов с высокой относительной плотностью, но не позволяют сохранить размер зерна при компактировании наноструктурных материалов. В качестве примера можно привести горячее прессование порошка дисилицида молибдена с размером частиц 10–15 нм при 1500 °С в течение 20–30 мин, которое приводит к получению компактов с размером кристаллитов 3–10 мкм, т. е. за время горячего прессования размер кристаллитов увеличивается на 3 порядка [22]. Для создания связей между частицами порошка при консолидации в компактный материал на атомном уровне необходимо интенсифицировать процессы диффузии. Активация диффузии приводит к тому, что одновременно со спеканием частиц происходит рост кристаллитов, а в многокомпонентных смесях могут происходить межфазные взаимодействия с образованием новых фаз. Поэтому получение объемного материала из порошков традиционными методами спекания сопряжено с укрупнением зерна и потерей свойств, для формирования которых существовал потенциал при выборе порошкового материала с наноразмерными кристаллитами.

Идея компактирования порошков в условиях, далеких от равновесных, продиктована возможностью формирования материалов с ультрадисперсной структурой, нанокристаллических материалов и материалов, содержащих метастабильные фазы. Основными целями применения неравновесного компактирования порошков является получение высокой относительной плотности материала при минимальном росте зерна и предотвращение нежелательных химических реакций. Неравновесные методы компактирования подходят как для нанопорошков (порошков с наноразмерными частицами) [40–41], так и для наноконпозиционных порошков [25], представляющих собой частицы размером от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров, состоящие из наноразмерных кристаллитов. Быстрый нагрев/охлаждение и импульсные воздействия механической, термической и электромагнитной природы составляют основу неравновесных методов компактирования. Консолидация порошков неравновесными методами необходима и в случаях, когда в конечном материале требуется сохранить фазы с кристаллической структурой, отвечающей метастабильному состоянию.

К неравновесным методам обработки Висванатан с соавторами [6] относят следующие методы: микроволновое спекание, термическое напыление покрытий, холодное газодинамическое напыление и электроискровое спекание. К неравновесным методам консолидации относится также взрывное компактирование [42–44] вследствие импульсного характера воздействия и высоких давлений. Преимущество метода взрывного компактирования заключается в возможности получать высокоплотные материалы любого состава с различным соотношением компонентов, в то время как спекание составов с большим содержанием тугоплавкого компонента другими методами требует обязательного использования высоких температур. На практике взрывное компактирование часто реализуется для материалов, содержащих компоненты с большой разностью в температурах плавления. Жанг [45] подчеркивает, что достижение высокой относительной плотности компакта не всегда соответствует образованию связи между частицами на атомном уровне, и при тестировании материала на прочность на растяжение могут возникать ситуации, когда разрушение материала пойдет по границам между исходными частицами порошка или по границам между порошковыми агрегатами (термин «агрегаты» используется согласно ГОСТ Р 56085-2014). В таких случаях проблема повышения пластичности материала решается применением дополнительных операций отжига компактов.

Особое место среди методов неравновесного компактирования занимает метод компактирования продуктов СВС – метод СВС-компактирования [46–47], так как он использует тепло, выделившееся при химической реакции. В данном случае действию давления подвергается продукт экзотермической реакции между твердофазными реагентами. Высокие скорости охлаждения не позволяют продуктам синтеза приобрести равновесный фазовый состав и структуру, поэтому полученный материал компактируется в неравновесных условиях. Как и в случае взрывного компактирования, при СВС-компактировании последующий отжиг становится инструментом целенаправленного изменения структуры материалов. Для материалов, полученных СВС-компактированием, отжиг позволяет варьировать концентрации фаз, образующихся в результате распада пересыщенных твердых растворов, а также морфологию и размер частиц [47].

Неравновесные методы компактирования порошков необходимы для разработки материалов с новым уровнем свойств или новым комплексом свойств. Для металлов и сплавов состояние с малым размером зерна позволяет повысить механическую прочность, а также получить магнитомягкие материалы [40]. Для керамических материалов и керамических композитов малый размер зерна позволяет достичь более высоких значений твердости, прочности [48–50] и оптической прозрачности [51–52] по сравнению с крупнозернистыми материалами. В последнее время появились работы по структурному дизайну

термоэлектрических материалов на основе частиц «ядро-оболочка» и их неравновесной консолидации [53]. Образование фаз керамических композитов в условиях неравновесного компактирования дает возможность реализовать потенциал *in situ* синтеза для создания керамики с улучшенными механическими свойствами [48]. Уменьшение размера зерна металлов, сплавов, интерметаллидов и керамики приводит к проявлению сверхпластичности при меньших температурах и позволяет реализовать более высокие скорости деформации [54–55] согласно уравнению Мукерджи-Бирда-Дорна [54]:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{A'D_0Gb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^{1/m} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.1)$$

где $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации, σ – напряжение, d – размер зерна, b – вектор Бюргера, R – универсальная газовая постоянная, G – модуль сдвига, D – коэффициент диффузии, T – температура, Q – эффективная энергия активация сверхпластического течения, p – показатель, характеризующий зависимость скорости деформации от среднего размера зерен, m – показатель скоростной чувствительности.

Характерные времена воздействия на порошковые материалы для процессов электроискрового спекания, обработке единичными импульсами электрического тока, горячего прессования с использованием индукционного нагрева и детонационного напыления покрытий представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Характерные времена физического/физико-химического воздействия на материалы при электроискровом спекании, горячем прессовании с использованием индукционного нагрева, обработке импульсным током от разряда конденсатора и детонационном напылении

Метод компактирования/обработки	Характерное время воздействия
Электроискровое спекание (Spark Plasma Sintering (SPS)): спекание порошков пропусканием многократных импульсов постоянного электрического тока	Длительность импульсов электрического тока 3 мс, время выдержки при максимальной температуре 2–5 мин
Горячее прессование с использованием индукционного нагрева	Время выдержки при максимальной температуре 2–5 мин
Пропускание однократного импульса электрического тока от разряда конденсатора	Длительность импульса 0,1–0,5 мс
Детонационное напыление	Время взаимодействия частиц порошка с продуктами детонации 2–5 мс

Процессы, происходящие при неравновесном компактировании композиционных порошков, имеющих многофазную структуру, являются более сложными по сравнению с процессами, происходящими при компактировании монофазных материалов, так как отклик отдельных фаз на физические и химические воздействия при компактировании может существенно различаться.

1.1 Физические основы метода электроискрового спекания и его место среди методов компактирования и обработки при помощи электромагнитных полей

Для компактирования наноструктурных материалов и материалов с метастабильными фазами необходимы модифицированные методы спекания, в которых реализуется оптимизация физико-химических режимов консолидации (давления, температуры, времени выдержки, скорости нагрева/охлаждения). Эффективное компактирование достигается методами, в которых сочетается действие умеренных температур и давлений, нагрев электрическим током и нетермическая активация спекания, что позволяет работать в режимах кратковременного воздействия на образец.

Методы спекания электрическим током отличаются величинами тока и напряжения и режимами их приложения. В настоящее время основными методами спекания порошков при помощи электрического тока являются спекание сопротивлением, высоковольтная консолидация (электроимпульсное спекание), электроискровое спекание, спекание индукционным нагревом и флеш-спекание.

Нагрев металлов до температуры плавления при помощи электрического тока применял русский исследователь Н. Г. Славянов в 1888 г. [56]. Для спекания порошков сопротивлением использовали постоянный или переменный ток, проходящий через образец. Спекание сопротивлением под давлением представлено в работах [57–60]. Тейлор [57] помещал образец в трубку из непроводящего материала, Ленел [58] использовал керамическую изоляцию образца от пресс-формы. Такими способами обеспечивалось протекание тока только через спекаемый материал. При спекании сопротивлением возникают проблемы, связанные с высоким начальным сопротивлением порошковой заготовки. Для решения указанных проблем возникла идея использовать спекание за два импульса тока [58]. При этом роль первого импульса заключалась в снижении сопротивления компакта, а роль второго состояла в осуществлении собственно спекания. Известна и проблема недостаточного спекания областей компакта, контактирующих с пуансонами и стенками пресс-формы из-за отвода тепла [60]. Расчет энергии, выделяющейся в компакте вследствие джоулева нагрева определяется как

$$\eta = \frac{1}{M} \int_0^t I^2(\tau) R(\tau) d\tau, \quad (1.2)$$

где $I(\tau)$ – электрический ток, изменяющийся со временем, $R(\tau)$ – электрическое сопротивление компакта, изменяющееся со временем, M – масса компакта. Чем меньше η , тем более заметными становятся эффекты неравномерного спекания (большей пористости в периферийных зонах компакта).

Преимущества импульсного характера приложения тока привели к появлению методов высоковольтного компактирования [8, 61–65] и электроразрядного (электроискрового) спекания [7, 9–19, 66–69]. Высоковольтное компактирование проводится при приложении высокого напряжения (до 30 кВ) к порошковой заготовке, находящейся в непроводящей керамической пресс-форме (трубке) или в пресс-форме из проводящего материала при наличии слоя изолирующего материала между компактируемым материалом и стенкой пресс-формы. Компактирование осуществляется за один импульс или несколько импульсов. Длительность импульса электрического тока составляет менее 600 мкс, при этом плотность тока может достигать $100 \text{ кА} \cdot \text{см}^{-2}$.

Электроискровое спекание проводится в проводящей пресс-форме в вакууме (обычно остаточное давление составляет 6–10 Па). При электроискровом спекании используются импульсы постоянного тока длительностью 1–300 мс, низкие напряжения (5–30 В, наиболее часто используется напряжение 10 В), токи порядка 1–5 кА и плотности тока порядка $1 \text{ кА} \cdot \text{см}^{-2}$ [69]. Возможно использование суперпозиции постоянного и переменного тока [7]. Электроискровое спекание происходит за счет энергии электрического тока, протекающего через пресс-форму и непосредственно через образец (в случае спекания проводящих материалов), поэтому нагрев образца может быть проведен с большой скоростью (обычно используются скорости нагрева в диапазоне $50\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$).

Спекание при помощи индукционного нагрева [70–72] также позволяет осуществлять нагрев с высокой скоростью. В настоящее время «горячей темой» сообщества специалистов по спеканию является флеш-спекание [73–74], при котором спекание осуществляется электрическим током, пропускаемым через предварительно нагретый образец, а весь процесс спекания занимает несколько секунд. Флеш-спекание возможно в случае падения удельного электрического сопротивления материала с ростом температуры.

Среди рассмотренных методов спекания, использующих действие электрического тока, электроискровое спекание является наиболее распространенным благодаря простоте работы на современных установках, низкому электрическому напряжению, позволяющему проводить эксперименты без специальной подготовки персонала, спеканию в вакууме под давлением и возможностям эффективного спекания широкого спектра материалов [25]. Спекание может

осуществляться в различных условиях при варьировании температуры, давления и геометрии образца. Основные элементы оснастки при электроискровом спекании показаны на рисунке 1.1.

Электроискровое спекание позволяет свести к минимуму процессы роста зерна и нежелательные межфазные взаимодействия, а также осуществлять *in situ* синтез композиционных материалов одновременно с консолидацией порошков. Главное преимущество этого метода перед традиционным горячим прессованием состоит в том, что на межчастичных контактах создаются высокие плотности тока [24]. В определенных условиях это приводит к локальному перегреву межчастичных контактов [75]. В случае малого размера частиц и высокой теплопроводности материала контакты между частицами не перегреваются, но строение контактных зон и состав приповерхностного слоя оказывают влияние на общее сопротивление порошкового компакта [76].

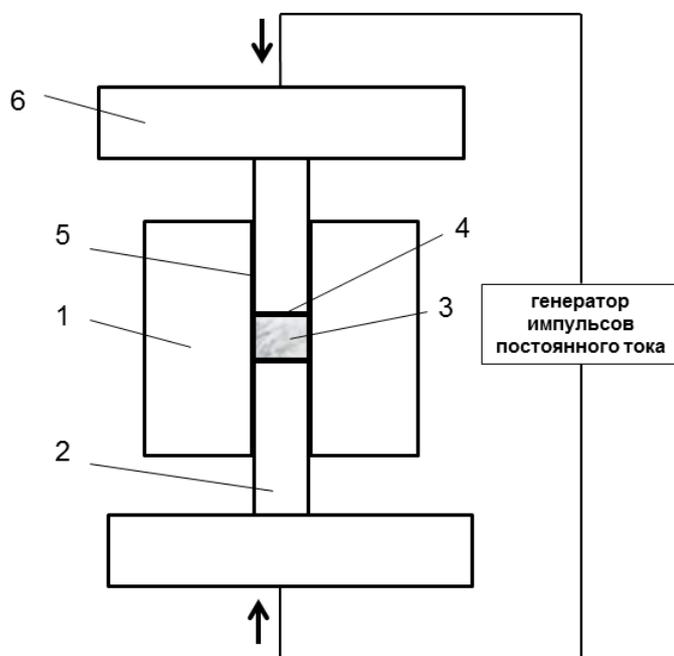


Рисунок 1.1 – Принцип электроискрового спекания (спекания под давлением с помощью импульсов постоянного тока): 1 – графитовая пресс-форма, 2 – графитовые пунсоны, 3 – образец, 4, 5 – защитная фольга, 6 – графитовые диски.

Вопрос о присутствии плазмы при электроискровом спекании остается спорным [12, 77–78]. В случае спекания электропроводящих материалов накопление заряда на поверхности порошковых частиц не происходит, и поэтому трудно ожидать проявления эффектов разряда или образования плазмы [77]. Мардер с соавторами [78] наблюдали эффект уплотнения в компакте из частиц *LiF* при давлении 2 МПа (меньшем напряжения течения данного материала) за счет перегруппировки частиц, которая облегчалась вязким течением материала по поверхности частиц, в пользу которого свидетельствовали электронно-микроскопические

данные. Авторы работы пришли к выводу, что вязкое течение материала обусловлено образованием плазмы в компакте (температура начала появления плазмы составляла 180 °C). В то же время высокие плотности тока, проходящего через межчастичные контакты в случае проводящих материалов, могут вызывать ряд необычных явлений массопереноса. Буренков с соавторами [79–80] и Аман с соавторами [81] наблюдали эрозионные процессы на контактах между частицами металлов.

Строение композиционных порошков, в особенности распределение проводящей фазы, оказывает существенное влияние на их спекаемость и свойства получаемых при электроискровом спекании материалов. Следует отметить, что число сравнительных исследований поведения порошков одного и того же состава, но имеющих различное строение или морфологию частиц, ограничено. В работе [82] исследовали поведение при электроискровом спекании порошков *WC-Co* одного и того же состава, но различающихся строением межфазной границы: в одном композиционном порошке субмикронные частицы карбида вольфрама были покрыты наночастицами кобальта, а в другом кобальт был распределен по поверхности частиц *WC* в виде пленки. Второй композиционный порошок оказался более проводящим, в результате чего более существенная доля электрического тока протекала через образец в ходе спекания, а спеченный материал имел более равномерную структуру и более высокие значения твердости и трещиностойкости по сравнению с материалом, полученным из порошка, в котором частицы *WC* были покрыты наночастицами кобальта.

В ходе электроискрового спекания частицы проводящего порошка нагреваются благодаря теплоте Джоуля; непроводящие частицы получают тепло от нагреваемых пресс-формы и пуансонов. Особенностью электроискрового спекания является пропускание постоянного тока в режиме *ON-OFF* (включение-выключение). Кратковременное протекание электрического тока по пористому образцу может приводить к разогреву в точках контактов между частицами. При приложении следующего импульса высокотемпературные области перемещаются по образцу, обеспечивая тем самым равномерность спекания по всему объему. Спекание в пресс-форме под давлением обеспечивает более высокую плотность и механические свойства спеченного материала по сравнению со свободным спеканием. Приложенное давление способствует более равномерному распределению тока по сечению образца.

Массоперенос может интенсифицироваться благодаря действию и других механизмов – термодиффузии, влияние которой существенно для керамических материалов [11], и электромиграции [9, 16, 83], вносящей вклад в массоперенос при спекании металлических материалов. Фрей с соавторами [83] исследовали образование соединения между медными сферами и плоской пластиной под действием электрического тока в установке

электроискрового спекания. При фрактографических исследованиях были обнаружены пустоты в области образовавшихся контактов, появление которых авторы связывали с эффектом электромиграции. Был сделан вывод об интенсификации процессов испарения при пропускании электрического тока.

Возможность реализации больших скоростей нагрева позволяет уменьшить общее время нахождения материала при повышенных температурах. Благодаря указанным достоинствам электроискровое спекание позволяет получать объемные материалы с мелкозернистой структурой, сохранять метастабильные фазы и получать материалы с микроструктурой, не достижимой другими методами компактирования.

Пропускание электрического тока через границу раздела разнородных материалов в камере установки электроискрового спекания предоставляет широкие возможности для модифицирования структуры и химического состава прилежащих слоев. Электроискровое спекание может быть использовано для получения и обработки систем «подложка - покрытие» для увеличения адгезии и устранения дефектов на границе раздела. Слой материала покрытия, «напеченный» на подложку путем спекания тонкого слоя порошка, распределенного по подложке, будет обладать высокой когезионной прочностью, так как через слой порошка будет проходить электрический ток, создавая условия для диффузионного соединения отдельных слоев порошка. В литературе представлены работы, посвященные соединению макрообъектов при помощи электроискрового спекания и получению покрытий [84–87]. Янг с соавторами [87] предлагают использовать слой порошка стали, помещенного между стальными цилиндрами, для их соединения методом электроискрового спекания. При пропускании тока через цилиндры слой порошка создает область более высокого электрического сопротивления, и, соответственно, выделения тепла. Авторы работы не использовали пресс-форму при соединении цилиндров, так как количество порошка в соединяющем слое было малым, и проблема выдавливания материала за пределы зоны соединения отсутствовала.

Согласно работе [12], импульсный ток активирует частицы порошка для последующего спекания путем удаления с их поверхности пленок оксидов и адсорбированных примесей. Вопросы изменения состава поверхностных слоев частиц при протекании электрического тока при электроискровом спекании остаются не до конца изученными, хотя авторы многих работ ссылаются на эффект очищения поверхности от оксидных пленок. Цикл работ [88–91] посвящен модельным экспериментам по спеканию наночастиц никеля и частиц, имеющих поверхностный слой оксида, в электрическом поле. Эксперименты проводились в сильных электрических полях в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Хотя результаты данных экспериментов не могут быть напрямую перенесены на условия электроискрового спекания реальных объектов, они указывают на принципиальную возможность спекания частиц

под действием протекающего тока без внешнего источника нагрева [88], снижения температуры восстановления оксида NiO в вакууме в присутствии углерода [89], и пробоя оксидных пленок в электрическом поле, вызванного поляризацией оксидного слоя, перколяцией кислородных вакансий и миграцией кислорода из области перешейка между частицами [90–91]. В то же время, эксперименты, проведенные в стандартных условиях электроискрового спекания на частично окисленных порошках меди, не позволили обнаружить восстановления металла [92].

Обработка материалов и компактирование порошков может осуществляться за один импульс электрического тока. Как было отмечено выше, высоковольтная консолидация может быть проведена при разряде батареи конденсаторов [62–64, 93]. Импульсы электрического тока различной длительности применяются и для быстрого нагрева и кратковременного отжига аморфных сплавов [94–96]. Вследствие джоулева нагрева, металлические стекла претерпевают кристаллизацию. Высокие скорости нагрева и быстрый отжиг реализуются при использовании импульсов токов длительностью 10^{-4} – 10^{-3} при плотности тока 10^7 – 10^9 $A \cdot m^{-2}$ [97–100], что близко к условиям нагрева лазером [101–103].

При быстром нагреве кристаллизация аморфного сплава происходит при более высоких температурах по сравнению с медленным нагревом. Лагранж с соавторами [101] показали, что кинетика кристаллизации аморфных пленок при очень быстром нагреве отличается от кинетики при медленном нагреве, при этом при быстром нагреве скорость нуклеации и скорость роста кристаллитов на несколько порядков выше. Импульсный нагрев металлического стекла приводит к формированию особых структур – сферолитов [103]. Особенности кристаллизации аморфных сплавов под действием электрического тока определяются режимами обработки [104–106]. Мицубаяши с соавторами [98] предположили, что импульсный ток высокой плотности (порядка 10^9 $A \cdot m^{-2}$) приводит к резонансному коллективному движению атомов, тем самым смещая кристаллизацию сплава в область значительно более низких температур по сравнению с кристаллизацией при термическом отжиге.

Действие однократного импульса от разряда батареи конденсаторов с плотностью тока $2,63 \cdot 10^9$ – $10,5 \cdot 10^9$ $A \cdot m^{-2}$ и длительностью 110–200 мкс приводило к фазовым превращениям и наноструктурированию крупнозернистых материалов, что объяснялось авторами работы [107] совокупным действием высокой скорости нагрева и термических напряжений.

Исследования процессов кристаллизации при импульсных электрических воздействиях актуальны для тестирования структурной стабильности, а также развития консолидации порошков аморфных сплавов [108] и аддитивных технологий, использующих действие электрического тока [109].

1.2 Физические основы метода горячего прессования с использованием индукционного нагрева

Индукционный нагрев осуществляется в слое материала некоторой толщины δ вследствие скин-эффекта

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma_{el}}}, \quad (1.3)$$

где μ – магнитная проницаемость, σ_{el} – электропроводность, f – частота электрического тока. Возможны две схемы использования индукционного нагрева для спекания порошков [70]. В первой (наиболее распространенной) схеме используется воспринимающий элемент – контейнер или пресс-форма из проводящего материала (рисунок 1.2) [71–72, 110]. В этом случае порошковая заготовка нагревается теплопроводностью от воспринимающего элемента. Во второй схеме пористый компакт непосредственно помещается внутри индуктора. Первая схема обычно используется для малых и средних частот. Индукционное спекание без воспринимающего элемента реализуется только в случае проводящих материалов. Обе схемы нагрева позволяют осуществлять нагрев с большой скоростью, сократить время спекания и эффективно использовать электрическую энергию. Спекание при помощи индукционного нагрева может проводиться в вакууме и при приложении давления.

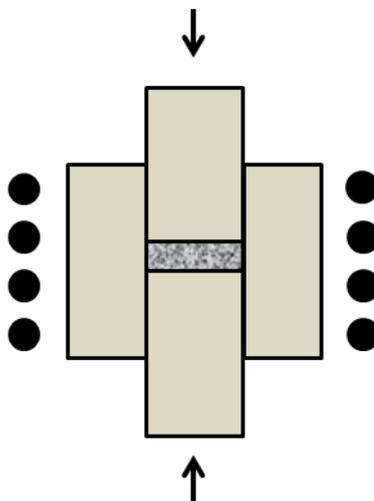


Рисунок 1.2 – Принцип спекания индукционным нагревом в пресс-форме из проводящего материала под давлением

Существенное уменьшение времени спекания при использовании индукционного нагрева демонстрирует пример спекания порошка железа: компакты с одинаковой

механической прочностью могут быть получены индукционным спеканием за 12 мин и традиционным спеканием за 60 мин при той же температуре [70].

Конта [111] указывает на существование инкубационного периода на начальной стадии спекания порошка стали при 3 кГц. Возникновение инкубационного периода обусловлено высоким начальным сопротивлением компакта. В работе [71] предлагается использовать горячий пресс, нагреваемый индукционным методом с использованием тока радиочастоты. Авторы экспериментально показали существенное уменьшение времени спекания по сравнению с традиционным горячим прессованием и предлагают использовать данный пресс как альтернативу методу электроискрового спекания.

1.3 Компактирование порошков, сопряженное с химическими превращениями

Метод электроискрового спекания позволяет осуществлять синтез соединений и композиционных материалов из порошковых реагентов. Электрический ток может быть инструментом воздействия на фазовый состав, морфологию и микроструктуру продуктов химического взаимодействия для широкого спектра систем. Помимо джоулевого нагрева, вызывающего увеличение скорости реакций вследствие повышения температуры, действие электрического тока на многофазную систему может приводить к специфическим эффектам: ускорению или замедлению химических реакций на границе раздела фаз [112–119].

Среди модельных экспериментов хорошо известны работы коллективов из США и Японии [112–115]. На примере диффузионных пар различных металлов было показано, что при пропускании электрического тока через границу раздела металлов происходит увеличение скорости роста слоев интерметаллидов, сокращается инкубационный период по сравнению с экспериментами без приложения тока при той же температуре [112] и уменьшается энергия активации образования некоторых интерметаллидов [113–114]. Уменьшение энергии активации образования продуктов в системе $Ni-Ti$ объясняли новым механизмом роста при увеличении подвижности атомов [113]. Для Ni_3Ti с помощью метода аннигиляции позитронов наблюдали увеличение скорости отжига дефектов при пропускании через образец электрического тока, что свидетельствовало об увеличении подвижности атомов [115]. Показательный пример влияния электрического тока на кинетику процесса представлен в работе [112], в которой исследовалось влияние электрического тока на кинетику образования продуктов взаимодействия алюминия и золота в контактирующих фольгах, подвергнутых отжигу при 450 °С. С увеличением плотности тока увеличивалась толщина слоя продуктов взаимодействия. Было установлено, что характер влияния тока на межфазное взаимодействие может изменяться со временем [112, 116]. Ли с соавторами [116] наблюдали влияние электрического тока, проходящего через систему слоев,

на скорость перемещения плоскости Киркендалла в системе. На начальных стадиях взаимодействия наблюдались отклонения зависимости толщины слоя от квадратного корня из времени процесса от линейной в сторону больших значений толщины.

Для материалов с ионной решеткой – оксидов CaO и Al_2O_3 – Маккензи с соавторами [117] наблюдали более высокие скорости реакции, когда внешнее электрическое поле способствовало миграции диффундирующего компонента. В то же время интересный эффект снижения скорости реакции при приложении электрического поля наблюдали, когда в соприкосновение были приведены компакты из CaO и Al_2O_3 [118]: усиленное спекание частиц под действием проходящего тока отрицательно сказывалось на зернограничной подвижности ионов, отвечающих за рост продукта реакции.

В работе Корте с соавторами [119] была исследована кинетика роста продукта $MgIn_2O_4$ на границе раздела оксидов MgO и In_2O_3 . Было установлено, что рост продукта реакции при $1320\text{ }^{\circ}C$ описывается параболическим законом (и контролируется диффузией) в случае отсутствия электрического поля, в то время как в случае приложенного электрического поля толщина слоя продукта линейно зависит от времени согласно закону Фарадея.

Действие постоянного тока при низком напряжении может быть использовано для инициирования СВС-реакции. В работе [120] были предложены три механизма инициирования реакции: контактное инициирование, пробой смеси и объемное инициирование. Согласно первому механизму реакция инициируется в области контакта между порошком и пуансоном, имеющей высокое начальное электрическое сопротивление. Второй механизм работает в случае неравномерного перемешивания реагентов, когда электрический ток проходит только через определенный канал в компакте и инициирует в нем химическую реакцию, которая не протекает в областях за пределами канала. Наиболее благоприятен третий механизм – объемное инициирование, возникающее в случаях, когда удастся избежать развития процесса по первым двум механизмам.

Применительно к процессам в порошках, консолидация в объемный материал, сопровождающаяся химической реакцией, представляет собой реакционное спекание. Савицкий [121] указывает на важность понимания движущих сил при реакционном спекании. Энергия, выделяющаяся при химическом взаимодействии реагентов с размерами частиц несколько микрометров, обычно на 2–3 порядка больше энергии, связанной с уменьшением поверхностной энергии при уплотнении пористого тела. Поэтому основной движущей силой фазовых и структурных изменений в компактируемой смеси реагентов является энергия химического взаимодействия. Поверхностная энергия становится доминирующим фактором только после достижения химического равновесия. При различающихся парциальных коэффициентах диффузии образование сплава или соединения может приводить к образованию

пор. В идеальном случае, если реакция не сопровождается изменением объема, то может быть получен беспористый компакт из продуктов реакции [122]. На практике объем продуктов реакции, как правило, отличен от объема исходных реагентов, и по окончании синтеза продукты реакции необходимо подвергнуть дополнительному уплотнению.

Электроискровое спекание, сопровождающееся химической реакцией, которая завершается до окончания цикла спекания, имеет сходство с процессом СВС-компактирования [46–47, 123–126] с точки зрения последовательности процессов синтеза и уплотнения. Отличие заключается в том, что, поскольку подвод энергии к системе осуществляется извне в течение заданного времени импульсным током, то синтез может происходить и в системах, которые не способны реагировать в СВС-режиме из-за низкой теплоты реакции.

Анселми-Тамбурины с соавторами [24] исследовали влияние электрического тока на протекание реакции взаимодействия кремния и молибдена, взятых в виде фольг и приведенных в контакт в установке электроискрового спекания. Были проведены эксперименты по нагреву сборки фольг при протекании через них электрического тока (сборка без пресс-формы) и при отсутствии тока (сборка с пресс-формой и изолирующим диском из оксида алюминия, помещенным между пуансоном и фольгами). Энергия активации образования дисицида молибдена $MoSi_2$, определенная в условиях протекания тока, оказалась равной энергии активации в отсутствие тока. При этом скорость роста слоя продукта увеличивалась при увеличении величины тока, проходящего через сборку. На основании полученных данных авторы сделали вывод о неизменности механизма реакции при приложении электрического тока, а зависимость скорости роста продукта от величины тока объясняли увеличением подвижности дефектов и/или их концентрации.

Увеличение реакционной способности под действием электрического тока не является универсальным эффектом, возникающим во всех материалах без исключения. В работе [127] проводилось сравнение толщин слоя продукта реакции между гафнием и бором – диборида гафния HfB_2 – в смесях, реагировавших в условиях электроискрового спекания смеси порошков, и в стандартных экспериментах по исследованию диффузионных пар при отжиге. Было установлено, что толщина слоя продукта в экспериментах с пропусканием тока через компакт и в отсутствие тока была одинаковой при одной и той же температуре спекания/отжига. Отсутствие влияния электрического тока на реакционную способность некоторых материалов не снижает преимуществ метода электроискрового спекания для осуществления компактирования одновременно с синтезом, поскольку полезные характеристики материала могут быть получены за счет быстрого нагрева, спекания в вакууме под давлением и инициирования реакции во всем объеме за счет протекания электрического тока, что обеспечивает равномерную микроструктуру компакта [128].

Наилучший сценарий для формирования наноструктурного спеченного материала или материала с субмикронным зерном реакционным спеканием – это химическая реакция, сопровождающаяся усадкой компакта [22]. В случае, когда реакция заканчивается до начала усадки, для получения беспористого материала необходим подъем температуры. При синтезе карбида бора из аморфных бора и углерода реакция заканчивается при 1200 °С, а для получения плотного материала необходима температура 1900 °С [129]. В некоторых случаях получение плотного материала возможно только при существенном повышении температуры, приводящем к росту зерна [130].

Важным фактором при синтезе материалов при электроискровом спекании является температурный диапазон реакции. Если реакция протекает в широком температурном интервале, то сохранить малый размер зерна не удастся из-за того, что кристаллиты продукта, образовавшиеся при начальных стадиях, значительно увеличиваются в размерах по достижению конечных температур диапазона и полного превращения, что было показано на примере синтеза борида $MgAlB_{14}$ из порошков алюминия, магния и бора [131]. Первая фаза продукта реакции $MgAlB_4$ появляется в смеси при 600 °С, целевой продукт $MgAlB_{14}$ появляется при 800 °С, а реакция завершается только при 1325 °С. Заметная усадка проявляется только при нагреве до 1250 °С. Такие особенности кинетики реакции не позволяют предотвратить рост зерна при получении плотного материала $MgAlB_{14}$. В механически обработанных смесях порошков реагентов, в которых компоненты перемешаны на уровне нанокристаллитов, синтез и компактирование методом электроискрового спекания дают положительные результаты: был получен компактный дисульфид молибдена $MoSi_2$ с кристаллитами размером 140 нм [22] и компактные алюминиды железа с кристаллитами размером 30–90 нм [132–133].

Вследствие отмеченного выше эффекта перегрева межчастичных контактов при сочетании определенных условий электроискрового спекания и характеристик частиц порошка в областях межчастичных контактов могут протекать особые процессы, не происходящие в объеме частиц. В работе [134] на основании электронно-микроскопических исследований и данных о свойствах спеченного материала высказывается предположение о том, что прочность пористых компактов из цеолита, полученных электроискровым спеканием, обусловлена процессами разрыва химических связей и образованием новых в областях межчастичных контактов.

Частицы с большей электропроводностью, присутствующие в качестве добавки в материале, состоящем из частиц с меньшей электропроводностью, нагреваются в большей степени и могут служить центрами инициирования экзотермической реакции [128].

Действительно, при рассмотрении параллельного соединения и учитывая, что $P = \frac{U^2}{R}$, где P –

мощность, U – напряжение, R – сопротивление, $P_2 > P_1$, когда $R_2 < R_1$ (рисунок 1.3). Так, введение магния в смесь титана и бора способствовало формированию более равномерной структуры компактов из диборида титана TiB_2 , образующегося по реакции $Ti+2B=TiB_2$. Поскольку компакт сформирован продуктом реакции, более равномерная структура свидетельствует об иницировании реакции в объеме и во множестве точек одновременно. Отсюда можно сделать вывод о влиянии добавки магния на иницирование реакции. Для иницирования экзотермической реакции необходимы повышенные температуры, и, следовательно, частицы магния становились локальными горячими точками в объеме компакта, что объясняется их более высокой электропроводностью по сравнению с титаном ($\sigma_{el}(Ti) = 2,38 \cdot 10^6 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, $\sigma_{el}(Mg) = 2,26 \cdot 10^7 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$). Тот факт, что структура компакта с добавками магния, спеченного в обычных условиях электроискрового спекания (спекания с использованием графитовой оснастки без изолирующих слоев), оказывается более равномерной, чем структура того же компакта с добавками магния, но спеченного с использованием изолирующего слоя нитрида бора, указывает на принципиальное значение протекания тока через образец для проявления эффекта повышения равномерности структуры при добавлении магния в реакцию смесь титана и бора.

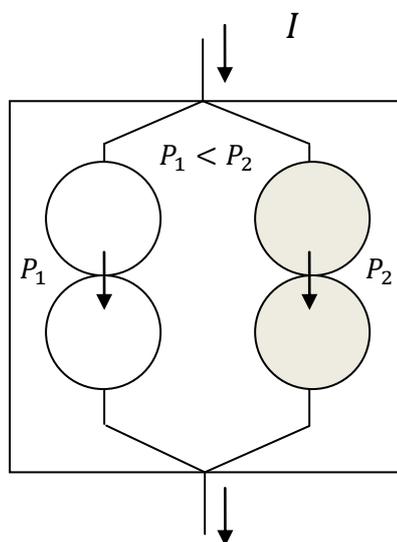


Рисунок 1.3 – Мощность, выделяемая в областях с различной электропроводностью, $R_2 < R_1$

Особенностью реакционного спекания при протекании электрического тока через образец является изменяющееся удельное электрическое сопротивление материала, которое определяется изменяющимся фазовым составом. Так, для иницирования разложения гидрида магния MgH_2 , который является изолятором, при обработке порошкового компакта методом электроискрового спекания, использовали добавки графита [135]. Начавшееся разложение гидрида магния приводит к образованию магния и увеличению электропроводности. По мере

увеличение степени превращения, электропроводность увеличивается, а места локализации образовавшихся частиц магния становятся горячими точками, в которых инициируется реакция разложения.

Частичное восстановление оксидов в процессе электроискрового спекания может также приводить к увеличению электропроводности, что, в свою очередь, позволяет электрическому току протекать не только через графитовую пресс-форму, но и через образец на некоторой стадии процесса. В работе [136] электроискровому спеканию подвергался диоксид титана TiO_2 . Частичным восстановлением оксида в процессе спекания объяснялись генерация кислородных вакансий, увеличение электропроводности и эффективное спекание порошка при низкой температуре (720 °C).

Орру с соавторами [25] провели детальный обзор работ по консолидации и синтезу материалов с помощью методов, использующих действие электрического тока. Данный обзор показывает, насколько широк спектр материалов, которые могут быть синтезированы и спечены методом электроискрового спекания. Для химии твердого тела электроискровое спекание становится методом контролируемого синтеза материалов с возможностями контроля фазового и элементного состава [137–138]. Синтез и компактирование в условиях электроискрового спекания позволяют получать керамические композиты [139–141] и композиты с металлической матрицей [142–145].

В работе [146] было обнаружено, что химические реакции могут иметь место в спекаемом материале и в случае кратковременного действия электрического тока. В работе Анисимова и Мали [93] было показано, что консолидация электроимпульсным методом может сопровождаться синтезом новых фаз и формированием композиционного материала, хотя для получения беспористого материала действие одиночного импульса электрического тока оказывается недостаточным.

1.4 Формирование покрытий в условиях импульсных воздействий при детонационном напылении порошков

Детонационное напыление покрытий представляет собой одно из успешных применений газовой детонации. Процесс основан на использовании энергии взрыва топливно-кислородной смеси и известен как перспективный способ получения покрытий из различных материалов с хорошей адгезией [20–21, 33–35]. Детонационное напыление относится к группе методов термического напыления наряду с плазменным, высокоскоростным газопламенным, дуговым и холодным газодинамическим напылением. Отличительными особенностями детонационного напыления являются импульсный характер процесса и высокие скорости частиц. Продукты

детонации нагревают и ускоряют частицы порошка, которые достигают подложки в твердом, частично расплавленном или полностью расплавленном состоянии. При этом термическое воздействие на подложку незначительно, что позволяет избежать термических напряжений и коробления деталей. В случае напыления металлов на металлическую подложку адгезия покрытий основана на образовании диффузионного слоя. В случае напыления металла на полимер адгезия имеет механический характер. Основы метода были предложены в 1955 г. [147] и стали основой современной технологии нанесения покрытий. В обзорах [34] и [148] представлены различные модели оборудования для детонационного напыления. Обзор результатов исследований детонационного напыления различных материалов проведен в работе [149].

В силу импульсного характера детонационного напыления оптимизация процесса является многопараметрической задачей, решение которой, как правило, в каждом отдельно взятом случае зависит от особенностей конструкции используемого аппарата. До последнего времени существовала проблема воспроизводимости результатов, полученных на установках различных конструкций. Для практической реализации результатов исследований по детонационному напылению исследования необходимо проводить на современном оборудовании, гарантирующем возможность использования в промышленности. В обзоре [34] Харламов указывал, что основными препятствиями на пути исследования механизмов формирования покрытий методом детонационного напыления являлась сильная зависимость процесса от конструктивных особенностей оборудования и отсутствие надежного контроля параметров процесса.

Детальное научное исследование процесса детонационного напыления было инициировано Министерством Авиационной промышленности СССР в начале 80-х годов в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН. К началу 90-х был комплексно изучен процесс детонации в стволе, а также процессы воздействия продуктов детонации на частицы порошкового материала и процессы формирования покрытия при соударении нагретых частиц с подложкой [20–21]. В итоге была разработана численная модель процесса, оформленная в виде компьютерного кода “*LIH*” для оптимизации режимов напыления [150]. Для более гибкого изменения параметров напыления в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН была разработана установка нового поколения *Computer-Controlled Detonation Spraying CCDS2000* [21], имеющая систему электромагнитных газовых клапанов, работа которых управляется компьютером. С помощью клапанов регулируют подачу топлива и кислорода, а также управляют продувкой системы. В установке *CCDS2000* контролируются и могут варьироваться объем взрывчатой смеси в стволе детонационной пушки и соотношение

кислород/топливо. Это позволяет изменять степень теплового и химического воздействия продуктов детонации на частицы напыляемого порошка.

Схематическое изображение установки *CCDS2000* представлено на рисунке 1.4. Канал внутри ствола 1 детонационной пушки (длина ствола 850–1000 мм) заполняется газами с помощью газораспределительной системы 2, управляемой компьютером. В первую очередь ствол заполняется газом-носителем (в качестве газа носителя может использоваться воздух, азот или аргон), а затем определенной порцией горючей смеси, что приводит к образованию стратифицированной газовой среды, состоящей из заряда взрывчатой смеси 3 и газа-носителя 4. Исходный порошок вбрасывается в ствол через отверстие при помощи управляемого компьютером устройства подачи 5 с помощью потока газа-носителя. Порошок образует облако 6 в стволе пушки. Порошок подается в ствол детонационной пушки радиально, что положительно сказывается на свойствах покрытий и позволяет снизить потери порошка по сравнению с осевой подачей. Дистанция напыления измеряется как расстояние от дульного среза ствола 1 до поверхности подложки 7. После того, как порошок введен, компьютер подает сигнал инициировать детонацию, что осуществляется за счет электрической искры.

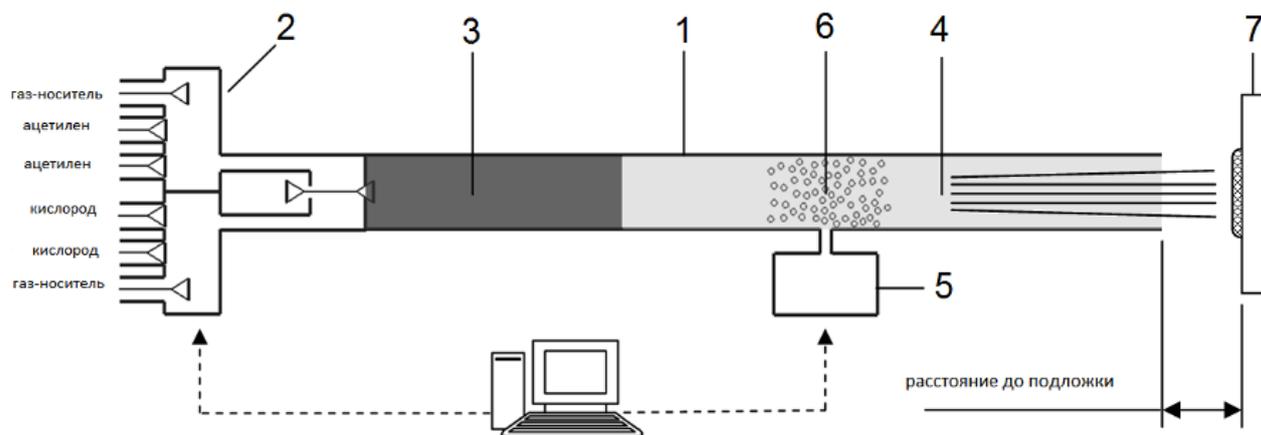


Рисунок 1.4 – Схема установки детонационного напыления *CCDS2000*: 1 – ствол детонационной установки, 2 – прецизионный газораспределитель, 3 – заряд взрывчатой смеси, 4 – зона газа-носителя, 5 – порошок дозатор, 6 – зона облака порошка, 7 – подложка.

Сгорание порции топлива происходит в течение 1 мс, что приводит к образованию детонационной волны в газовой смеси, которая трансформируется в ударную волну в области газа-носителя. Продукты детонации нагреваются до 3500–4500 К, при этом газ-носитель нагревается до 1000–1500 К. Взаимодействие частиц порошка с продуктами детонации происходит в течение 2–5 мс. Скорость напыляемых частиц при детонационном напылении может достигать $800 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ [21], частота процесса – 10 Гц, производительность – $5 \text{ кг}\cdot\text{ч}^{-1}$.

Нанесение покрытий осуществляется путем сканирования. При использовании 3D манипулятора нанесение возможно на поверхность со сложным рельефом и трехмерной геометрией.

Реакция горения в процессе детонации топлива может быть описана следующей схемой [21]:



В таблице 1.2 представлены составы продуктов детонации для смесей $C_2H_2 + O_2$ различной стехиометрии, рассчитанные с помощью компьютерного пакета “*DETON*”, разработанного в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН [150]. Здесь и далее приведены мольные соотношения O_2/C_2H_2 . Химический состав среды напыления, а также температура частиц и их скорость могут регулироваться путем изменения соотношения окислителя и топлива, а также объема взрывчатой смеси. Продукты детонации могут обладать очень высокой окислительной активностью благодаря наличию атомарного кислорода. Так, в продуктах детонации смесей $C_2H_2 + 2,5O_2$ содержание атомарного кислорода составляет 12,9 мол. %. По мере увеличения количества взрывчатой смеси (в системе *CCDS* заполнение ствола взрывчатой смесью обычно составляет от 30 до 60 % от объема ствола) увеличивается температура, до которой частицы нагреваются во время движения внутри ствола.

При сгорании смесей $C_2H_2 + O_2$ в режиме детонации наиболее высокая температура продуктов детонации достигается при содержании ацетилена в смеси, равном 50 об. % [21]. Температура продуктов детонации уменьшается с увеличением или уменьшением содержания ацетилена во взрывчатой смеси относительно указанного значения. Необходимо принимать во внимание, что температура частиц определяется не только температурой продуктов детонации, но и скоростью частиц, определяющей время их взаимодействия с горячими газами. Скорость частиц также зависит от соотношения O_2/C_2H_2 . Частицы, движущиеся с меньшей скоростью, могут нагреваться до более высоких температур перед выходом из ствола. Так, при переходе от $O_2/C_2H_2=1,1$ к $O_2/C_2H_2=2,5$ уменьшение скорости частиц может привести к увеличению их температуры при постоянном объеме взрывчатой смеси.

Переменные параметры процесса напыления включают соотношение кислород/топливо, объем взрывчатой смеси в стволе детонационной пушки (обычно выражается в процентах от объема ствола), дистанцию напыления, а также выбор газа-носителя. Расчеты температур частиц и скоростей полезны при прогнозировании поведения материала во время детонационного напыления. В работах [150–151] разработан метод расчета, основанный на

¹ Уравнения и схемы химических реакций пронумерованы с использованием знака «'».

определении параметров продуктов детонации, которые в дальнейшем используются для расчета температуры и скорости частиц.

Из рисунка 1.5 видно, как температура частиц меди размером 40 мкм меняется с увеличением количества взрывчатой смеси при различных соотношениях O_2/C_2H_2 [152]. Горизонтальная часть кривых соответствует температуре плавления меди. Более высокое содержание кислорода во взрывчатой смеси приводит к нагреву частиц до более высоких температур.

Таблица 1.2 – Состав продуктов детонации для смесей $C_2H_2+O_2$ различной стехиометрии

Компонент	Мольная доля компонента			
	$O_2/C_2H_2=1,1$	$O_2/C_2H_2=1,5$	$O_2/C_2H_2=2,0$	$O_2/C_2H_2=2,5$
O	0,009	0,064	0,112	0,129
O_2	-	0,015	0,065	0,117
H	0,215	0,160	0,102	0,074
H_2	0,165	0,094	0,053	0,036
OH	0,013	0,070	0,106	0,115
H_2O	0,014	0,060	0,083	0,089
CO	0,579	0,503	0,411	0,347
CO_2	0,005	0,033	0,069	0,092

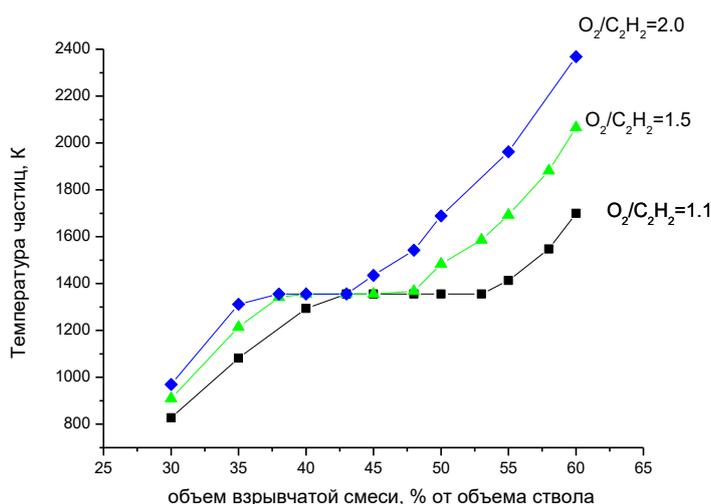
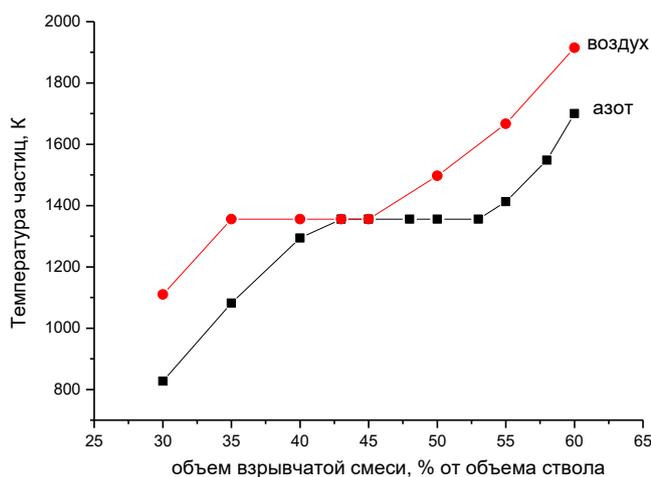


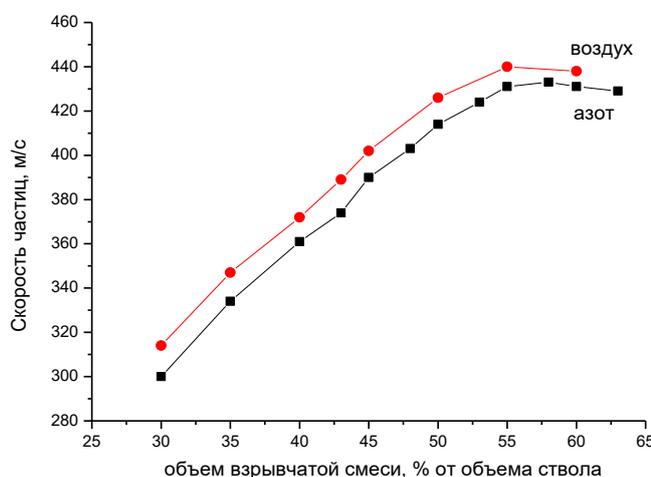
Рисунок 1.5 – Расчетные значения температур частиц меди диаметром 40 мкм на выходе из ствола детонационной пушки в зависимости от объема взрывчатой смеси в стволе детонационной пушки при использовании азота в качестве газа-носителя и мольных

соотношениях O_2/C_2H_2 , равных 1,1, 1,5 и 2,0, для ствола длиной 1000 мм и диаметром 20 мм [152]

На рисунке 1.6 приведены зависимости температур и скоростей частиц меди диаметром 40 мкм на выходе из ствола детонационной пушки в зависимости от объема взрывчатой смеси при использовании азота и воздуха в качестве газов-носителей при $O_2/C_2H_2=1,1$ [152].



а



б

Рисунок 1.6 – Расчетные значения температур (а) и скоростей (б) частиц меди диаметром 40 мкм на выходе из ствола детонационной пушки в зависимости от объема взрывчатой смеси в стволе детонационной пушки при использовании азота и воздуха в качестве газов-носителей, длина ствола 1000 мм, диаметр ствола 20 мм, $O_2/C_2H_2=1,1$ [152]

В то время как влияние природы газа-носителя на скорость частиц незначительно, более высокие температуры достигаются при использовании воздуха в качестве газа-носителя вместо азота при тех же объемах взрывчатой смеси. Это связано с участием кислорода воздуха в окислении топлива. Когда напыление проводится при $O_2/C_2H_2=2,5$, этот эффект становится незначительным. Расчетные значения скоростей частиц различных материалов хорошо согласуются с измерениями, проведенными при помощи диагностического комплекса, использующего работу *CCD*-камеры, синхронизированной с импульсами установки *CCDS* [21, 153].

Концепция формирования детонационных покрытий представлена в работе [154]. Для формирования прочной связи между покрытием и подложкой должна иметь место взаимная диффузия материала покрытия и подложки в пределах нескольких межатомных расстояний. Если характерное время охлаждения больше, чем характерное время диффузии, сцепление происходит за счет статического механизма. После соударения горячих частиц с поверхностью подложки идет длительная стадия охлаждения, что способствует взаимной диффузии через границу раздела. Формирование покрытий по динамическому механизму происходит при быстром рассеянии энергии в пограничном слое благодаря тому, что в некоторых случаях коэффициенты диффузии напыленных материалов значительно увеличиваются за счет быстрой деформации напыляемых частиц.

Возможность гибкого изменения параметров напыления в установках *CCDS2000* дает возможность обнаружить и исследовать широкий спектр химических взаимодействий и чувствительность ряда материалов к небольшим изменениям параметров напыления. Изменения условий напыления с целью увеличения термического воздействия на порошок или предотвращения окисления могут вызывать дополнительные химические эффекты. Напыление возможно при соотношении $O_2/C_2H_2 < 1$. Продукты детонации в этом случае являются сильным восстановителем. Продуктом неполного сгорания ацетилена является аморфный углерод, который образуется в виде твердых частиц [155–156].

Особенности протекания химических реакций при напылении требуют экспериментальных исследований, поскольку теоретическое предсказание степени протекания реакций и состава продуктов взаимодействия оказывается проблематичным из-за малого времени пребывания напыляемых частиц в нагретом состоянии, а также их быстрого охлаждения при осаждении на подложку. Вследствие быстрого охлаждения вновь образовавшиеся фазы не имеют достаточного времени для кристаллизации. Степень химического превращения будет зависеть от удельной поверхности напыляемого порошка, а также температуры и скорости частиц. Скорость частиц оказывается важным параметром, поскольку определяет время контакта частиц с атмосферой напыления.

При достижении определенных температур между отдельными фазами композиционных частиц могут протекать химические взаимодействия; возможны химические реакции порошков с компонентами газовой атмосферы. Из-за импульсного характера процесса детонационного напыления химические взаимодействия происходят в неравновесных условиях. Продукты реакции могут быть метастабильными с точки зрения кристаллической структуры образующихся фаз из-за быстро протекающей химической реакции и быстрого охлаждения сплетов (частиц пластинчатой морфологии) при осаждении на подложку. Комплекс *CCDS* представляет собой динамический реактор, в котором могут быть проведены химические реакции с участием напыляемых порошковых материалов, а также могут быть синтезированы новые фазы в покрытиях. Масса порошка, впрыскиваемого в цилиндр, как правило, меньше, чем масса газа. Это соотношение соблюдается, чтобы избежать образования сплошного слоя напыленного материала при единичном выстреле для хрупких материалов. Если такая ситуация возникает, существует высокая вероятность образования трещин при быстром охлаждении покрытия. Соответственно, для химических процессов с участием исходного порошка в процессах детонационного напыления необходимо учитывать избыток газовых реагентов.

Формирование микроструктуры при охлаждении расплавленной части материала в методах термического напыления определяется условиями охлаждения. Быстрое охлаждение способствует образованию наноструктурных областей в покрытиях. В работе [157] показано, что при высокоскоростном газопламенном напылении сплавов *Al-Si* частицы кремния, образующиеся в покрытиях, имеют меньший размер по сравнению с частицами кремния, содержащимися в исходном порошке, вследствие плавления материала и его быстрого охлаждения при осаждении на подложку. Висванатан с соавторами [6] указывает, что фрагментация частиц, движущихся с большими скоростями, при ударе о подложку является дополнительным фактором образования наноструктурных покрытий. Эволюция микроструктуры материала, формирующегося из расплавленных частиц, зависит от степени их диспергирования. При увеличении скорости расплавленной частицы, с которой она ударяется о подложку, происходит увеличение степени диспергирования. Капли расплава меньшего размера охлаждаются с большей скоростью, и, соответственно, в них образуются более мелкие зерна при кристаллизации. Другая возможность создания покрытий с наноструктурными элементами – это сохранение наноструктуры исходных порошков [158]. Таким образом, наноструктурные элементы покрытий могут быть «унаследованы» от наноструктурных напыляемых порошков или могут образоваться при быстром охлаждении расплавленных частиц при осаждении на подложку. Наследование структуры порошка происходит в случае формирования покрытий из частиц, не претерпевших плавление. Быстрое охлаждение расплавленных частиц при осаждении на подложку при детонационном напылении создает

условия для кристаллизации метастабильных фаз. Так, при детонационном напылении порошка оксида алюминия, состоящего из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в покрытии образуется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [159].

Дееви с соавторами [160] предложили использовать реакционное термическое напыление для расширения возможностей методов и их приложений. Взаимодействие частиц химически активных металлических материалов (титан, хром, алюминий) с газообразными реагентами (кислород, азот), во время термического напыления дает возможность сформировать упрочняющие частицы в металлической матрице [161–164]. Жао и Лугшайдер [161] показали, что нитриды титана образуются во время плазменного напыления сплава TiAl6V4 . Покрытия, полученные методом реакционного плазменного напыления, показали перспективные свойства – более высокую микротвердость и износостойкость, чем соответствующий исходный объемный сплав. Азотирование хрома наблюдали Цунекава с соавторами [164] во время плазменного напыления, при этом формировалось покрытие, содержащее фазы CrN и Cr_2N . Целенаправленный синтез при детонационном напылении осуществлялся в работах [165–166]. Наблюдались и нежелательные химические реакции. Так, выгорание углерода при детонационном напылении порошков WC-Co рассмотрено в работах [33, 167–168], выгорание серы из дисульфида молибдена MoS_2 в работе [33] при разработке антифрикционных покрытий, окисление FeAl – в работе [169]. Несмотря на ряд проведенных исследований, необходимо отметить, что химическое поведение материалов при детонационном напылении остается мало изученным.

1.5 Получение композиционных порошков с использованием механической обработки в мельницах и особенности их структуры, определяющие поведение при компактировании

Структура и свойства материала, полученного компактированием порошков, зависят от условий компактирования и параметров исходного порошка. Характеристики исходного порошкового материала чрезвычайно важны при получении консолидированного материала неравновесными методами в силу того, что структурные особенности порошковых частиц наследуются в той или иной степени компактным материалом. Среди методов подготовки порошков и порошковых смесей для последующего получения из них объемных материалов путем неравновесного компактирования особого внимания заслуживает метод механической обработки и механической активации порошков в высокоэнергетических мельницах благодаря возможностям управления размером, фазовым составом, микроструктурой порошковых частиц и распределением в них компонентов, а также и параметрами кристаллического состояния фаз [170–174]. Данный метод позволяет целенаправленно получать прекурсоры как для СВС-материалов [175], так и для осуществления консолидации, совмещенной с синтезом, не

протекающим в режиме СВС [176]. Метод механической активации/обработки в высокоэнергетических мельницах предоставляет широкие возможности для синтеза композиционных порошков. Во многих случаях фазовый состав и микроструктура синтезируемых композитов являются уникальными, так как они не могут быть получены другими методами синтеза. Синтез порошковых нанокомпозитов является первым этапом получения компактных материалов с наноструктурой или наноразмерными включениями.

При механическом воздействии в твердом теле возникают внутренние напряжения, происходит образование и накопление дефектов кристаллического строения. При высокоэнергетической обработке в шаровой мельнице под действием ударов шаров происходит деформация частиц и перемешивание компонентов (реагентов). В результате этих процессов создаются условия для протекания химических реакций непосредственно в барабанах мельниц или при последующих термически активированных процессах. Механохимические процессы реализуются в специально разработанной для этих целей аппаратуре высокой мощности [173].

На первых этапах механической обработки из исходных смесей порошков образуются так называемые «слоистые композиты». Образование слоистых композитов на начальных этапах механической обработки не зависит от пластических свойств компонентов [172]. Продуктами механической обработки обычно являются порошки с размером частиц от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров. При определенных режимах обработки порошки формируют измельченную структуру и состоят из наноразмерных зерен. Нанокомпозиционные порошки имеют значительные преимущества перед наноразмерными порошками, которые вследствие большой удельной поверхности часто содержат значительную долю оксидных фаз. В нанокомпозиционных порошках, размер частиц которых, как правило, составляет десятки микрометров, значительная доля межфазных границ находится внутри частиц, а поверхность, подвергающаяся окислению, оказывается на несколько порядков меньше. Жанг [45] указывает на дополнительные особенности порошков, полученных обработкой в высокоэнергетических мельницах: частицы металлических материалов или композиционные частицы, содержащие металл, подвергаются деформационному упрочнению в процессе обработки.

Размер частиц и строение порошковых агрегатов изменяется со временем [172]. В зависимости от цели, с которой проводится механическая обработка, процесс может быть остановлен на любой стадии. Увеличение размера частиц связано с преобладанием холодной сварки над разрушением. При большом содержании пластичного компонента холодная сварка частиц может приводить к существенному увеличению размера агрегатов – до макроразмеров (1 мм и более). Такой процесс получил название в литературе «*in situ* консолидация» [177–179]. Неравновесное состояние материала (высокие концентрации дефектов и малый размер

кристаллитов) создает предпосылки для высокой механической прочности таких макрообъектов. Так, в работе [178] методом *in situ* консолидации при механической обработке получена медь с размером кристаллитов 23 нм, пределом текучести 770 МПа и деформацией до полного разрушения, эквивалентной 30 % равномерного удлинения (измерения проводились методом тестирования на изгиб образца в форме диска из-за малого размера образца). Основным преимуществом полученного материала является отсутствие пор в консолидированном образце. Фрактографические исследования показали вязкий характер разрушения материала. Препятствием для практического использования метода *in situ* консолидации является малый размер получаемых компактов.

Многочисленные работы по СВС в механически активированных системах показывают, что механическая активация шихты влияет на ее структурное состояние и тем самым оказывает влияние механизмы на фазо- и структурообразование при СВС [175, 180–184]. Продукты СВС, проведенного в механически активированной смеси порошков, имеют более равномерную и мелкозернистую структуру по сравнению с продуктами, получаемыми из смеси реагентов, в которой частицы исходных порошков сохраняют свою морфологию, а перемешивание происходит только на уровне размера исходных частиц и не сопровождается их деформацией. Механическая обработка исходных порошков позволяет осуществлять реакции с более высокими степенями превращения при СВС по сравнению с неактивированными смесями и тем самым регулировать фазовый состав продукта.

Посредством изменения структурного состояния порошка или смеси порошков механическая активация/обработка влияет и на их поведение при компактировании [185–192]. Присутствие продуктов реакции в механически активированной порошковой смеси оказывает влияние на поведение материала при электроискровом спекании и формировании микроструктуры [22]. С одной стороны, образование продукта реакции уменьшает движущую силу процесса химической трансформации; с другой стороны, кристаллиты продукта реакции будут выступать в качестве центров нуклеации при синтезе, совмещенном с компактированием. Присутствие продукта реакции в механически активированной смеси *Mo-Si* способствовало формированию наноструктурного материала $MoSi_2$ при спекании. В композиционной системе TiB_2-TiN , получаемой из механически обработанной смеси порошков титана, бора и нитрида бора *BN*, наблюдался противоположный эффект: в материале, спеченном из порошка, содержащего конечные продукты, зерна фаз композита оказывались крупнее, чем в случае спекания механически активированной смеси, в которой реакция между компонентами еще не началась.

В работе [145] механическая обработка порошковых смесей *Ti-Si* являлась ключевым этапом синтеза композиционного материала $Ti-Ti_5Si_3$. Диспергирование кремния и его

равномерное распределение в матрице титана позволило получить при спекании порошковой смеси композиционный материал с равномерным распределением упрочняющих частиц силицида титана Ti_5Si_3 в матрице титана. Помимо прямого упрочняющего эффекта частицы Ti_5Si_3 препятствовали росту зерна титановой матрицы: при увеличении концентрации кремния наблюдалось уменьшение размера зерна титана. В оптимальных условиях электроискрового спекания был получен материал, в котором частицы Ti_5Si_3 имели размер 100–200 нм, а кристаллиты титановой матрицы – 200–400 нм. Благодаря уникальной микроструктуре, достигнутой с применением механической обработки порошковой смеси титана и кремния, композиционный материал по прочности не уступал сплаву $Ti6Al4V$ и превосходил его по износостойкости.

В работе [185] показано, что при использовании предварительной механической обработки время электроискрового спекания для достижения полного превращения смеси реagensов Ti , B_4C и C в композит $TiC-TiB_2$ меньше по сравнению со временем, которое необходимо для превращения необработанной смеси порошков в композиционный продукт. Структурное состояние порошковой смеси оказывало влияние на режим взаимодействия реagensов при спекании. В необработанной смеси только титан и аморфный углерод взаимодействовали в режиме горения, в то время как механически активированная смесь реагировала в режиме горения с участием всех компонентов (процесс горения включал взаимодействие всех трех исходных компонентов).

Изменение продолжительности механической обработки позволяет получить серию образцов одного и того же состава, различающихся структурными характеристиками. При синтезе карбида бора с одновременным компактированием под давлением при помощи нагрева переменным током было установлено, что увеличение времени механической обработки смеси позволяет увеличить относительную плотность спеченного материала [187]. Необходимо принимать во внимание загрязнение порошков материалом шаров и стенок барабана, которое может быть значительным при использовании высоких энергий и длительной обработки.

При механической обработке порошков часто используются добавки, контролирующие процесс холодной сварки. В англоязычной литературе эти добавки называются агентами, контролирующими процесс (*process control agents (PCA)*) [193]. Они, как правило, представляют собой органические вещества и при их разложении образуется углерод, присутствие которого может приводить к образованию карбидов в порошке и в спеченном материале. Так, метанол был использован в качестве такой добавки при обработке смеси порошков $Fe-Al$, в результате чего в спеченном материале присутствовала фаза тройного карбида Fe_3AlC [194].

Для напыления порошков детонационным методом механическая обработка порошков в мельницах также имеет большое значение, так как позволяет сформировать композиционные агрегаты – частицы, состоящие из нескольких компонентов, различающихся по физико-химическим свойствам. Такие частицы ведут себя как единое целое при ускорении газовым потоком. При напылении композиционных порошков отсутствует необходимость иметь отдельное устройство для подачи каждого компонента. Важным аспектом механической обработки является размер получаемых частиц, который должен находиться в диапазоне 10–60 мкм для пригодности в качестве исходного материала для детонационного напыления. Узкое распределение частиц по размеру позволяет повысить равномерность структуры покрытий.

1.6 Применение методов электроискрового спекания и детонационного напыления для получения практически важных материалов и изделий

Во многих российских и зарубежных лабораториях исследования процессов электроискрового спекания проводятся на установках компаний *SINTER LAND Inc.* (Япония), *Fuji Electronic Industrial Co., Ltd.* (Япония), *GT Advanced Technologies* (США) и *FCT Systeme GmbH* (Германия). Данные установки обеспечивают нагрев спекаемого материала импульсами постоянного тока. В настоящее время установки электроискрового спекания собственной разработки имеются в различных организациях: Институте проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины (установки с различными параметрами приложения тока), Национальном техническом университете «Харьковский Политехнический Институт» и Университете Бургундии, Франция (установки, использующие переменный ток). В лабораторных установках в течение рабочего дня возможно спекание нескольких образцов или проведение нескольких экспериментов по синтезу материалов. Обычно сама операция спекания длится 15–20 мин. Возможно спекание по заранее заданному режиму нагрева и при регулировке параметров оператором в ходе процесса.

Установки промышленного масштаба проточного типа в настоящее время изготавливаются компанией *SINTER LAND Inc.* Компания *FCT Systeme GmbH* производит установки с гибридным нагревом, оснащенные роботами для загрузки и разгрузки. Успешное применение электроискрового спекания для изготовления ряда практически важных материалов [195–199] указывает на необходимость проведения дальнейших исследований механизмов фазо- и структурообразования материалов для расширения возможностей метода, а также улучшения характеристик получаемых материалов. Токита [197] сообщает о производстве в Японии матриц для формования из карбида вольфрама (без металлической связки), деталей штамповой оснастки из материалов $WC-Co$ и $WC-Ni$ с градиентом фазового

состава и наконечников из карбида бора B_4C и Al_2O_3 для распыления суспензий, содержащих оксид алюминия Al_2O_3 . В Германии методом электроискрового спекания получают распылительные мишени [199]. В европейских странах проводятся опытно-конструкторские разработки, в которых электроискровое спекание играет важную роль в плане консолидации наноструктурных материалов (карбид бора B_4C -углеродные нанотрубки, вольфрам-углеродные нанотрубки) [199].

Напыление покрытий детонационным методом используется для нанесения защитных порошковых покрытий из металлов, сплавов, керамики и композитов с целью повышения износостойкости, защиты от коррозии, электрической изоляции и снижения трения [21, 200–201]. Одним из наиболее важных применений является восстановление изношенных деталей машин и механизмов, что актуально для авиационного двигателестроения, оборудования для газо- и нефтедобычи, судостроения, химического машиностроения и железнодорожного и автомобильного транспорта. Преимуществом детонационного напыления перед высокоскоростным газопламенным методом является то, что при детонации максимальная температура продуктов наблюдается в смесях, содержащих недостаток кислорода по сравнению с полным сгоранием (продукты детонации имеют восстановительный характер) [202]. При газопламенном напылении максимум температуры достигается при стехиометрическом соотношении горючего газа и кислорода (для пропилена массовое соотношение O_2/C_3H_6 составляет 3.43, что соответствует полному сгоранию с образованием CO_2 и H_2O) [203]. Этим объясняется предпочтительное использование детонационного напыления для нанесения покрытий из твердых сплавов, содержащих карбид вольфрама WC . В окислительных условиях твердые сплавы теряют часть углерода, при этом образуется фаза W_2C , а свойства покрытий ухудшаются. При детонационном напылении могут быть созданы более благоприятные условия для сохранения фазового состава исходного порошка.

Обзор различных модификаций детонационных пушек, разработанных и использовавшихся в СССР и России, представлен в работе [200]. Установки детонационного напыления нового поколения с компьютерным контролем процесса [21] в настоящее время активно внедряются в авиационной отрасли и находят широкое применение для упрочнения деталей бурового и другого оборудования нефте- и газодобычи. Рабочий элемент детонационной установки (с двумя устройствами для подачи порошка) имеет вес менее 20 кг и совместим с промышленными роботами. Несколько таких аппаратов работают на российских предприятиях и используются для обработки деталей оборудования нефте- и газодобычи и в двигателестроении.

Недавно компанией *Saint-Gobain Coating Solutions*, США было разработано устройство, позволяющее напылять покрытия детонационным методом внутри труб и рукавов

промышленных установок [204]. Сообщается, что устройство позволяет наносить покрытия из твердых сплавов и керамики с малой пористостью и высокими когезионными свойствами. Диаметр канала должен быть не менее 15 мм. Напыление покрытий внутри каналов может быть использовано для повышения износостойкости труб, транспортирующих суспензии с абразивными частицами, и имеет перспективы применения в нефтегазовой промышленности.

Состав и свойства покрытий, нанесенных термическим напылением, могут быть модифицированы при обработке в установке электроискрового спекания. В работах [205–206] предлагается восстанавливать потери углерода в плазменных покрытиях из твердых сплавов в условиях электроискрового спекания с использованием графитовой оснастки. Объединение методов детонационного напыления и электроискрового спекания для разработки материалов представляется перспективным направлением улучшения свойств покрытий. Обработка нанесенных слоев пропусканием электрического тока может быть использована для снижения термических напряжений в покрытиях, а также для осуществления фазовых и химических превращений прекурсоров, сформировавшихся в неравновесных условиях напыления.

1.7 Постановка задачи и выбор объектов исследований

Анализ литературы показывает, что несмотря на большое число работ по исследованию структуры и свойств материалов, полученных электроискровым спеканием, вопросы образования межчастичных контактов, в том числе реакционные процессы на контактах, требуют детального изучения с точки зрения их влияния на фазо- и структурообразование спеченного материала в целом. Закономерности структурообразования при электроискровом спекании композиционных порошков, полученных механической обработкой в мельницах, обусловленные особенностями их морфологии, исследованы недостаточно. Следует отметить, что компактирование агрегатов макроразмеров, полученных методами механической обработки порошков в мельницах (*in situ* консолидацией), не исследовалось. Представляет интерес изучение термической стабильности материалов, полученных указанным способом.

В большинстве работ по электроискровому спеканию преследуется цель сохранения мелкозернистой структуры материала и эффективное уплотнение. Лишь в малой степени освещены вопросы формирования материалов с более мелкими кристаллитами по сравнению с исходным порошком.

До настоящего времени были недостаточно изучены закономерности химических реакций, протекающих с участием напыляемого материала при детонационном напылении. Детально не исследовались характеристики кристаллической структуры получаемых продуктов.

Высокий уровень аппаратного оформления процессов электроискрового спекания и детонационного напыления позволяет проводить исследования физико-химических процессов и фиксировать влияние небольших изменений параметров на состав и структуру спеченных материалов и покрытий.

Целью данной работы являлось установление закономерностей формирования фазового состава и структуры композиционных материалов и покрытий, образующихся в условиях неравновесного компактирования порошков и импульсных воздействий как основы для разработки технологий получения материалов с контролируемыми механическими и функциональными свойствами.

В работе решались следующие задачи:

- 1) исследовать закономерности физико-химических процессов и морфологических изменений в масштабе отдельных частиц при электроискровом спекании порошков;
- 2) выявить закономерности формирования микроструктуры композиционных материалов при электроискровом спекании в условиях протекания химических реакций между компонентами порошковой смеси;
- 3) определить зависимость фазового состава и микроструктуры композиционных покрытий, получаемых детонационным напылением при протекании химических реакций напыляемого материала с компонентами атмосферы напыления и межфазных взаимодействий в композиционных порошках, от условий напыления;
- 4) исследовать возможность сохранения метастабильных фаз — металлических стекол — при компактировании композиционных порошков и обработке аморфных металлических сплавов одиночными импульсами электрического тока;
- 5) выявить возможные микроструктурные изменения при электроискровом спекании и детонационном напылении композиционных порошков, состоящих из химически не взаимодействующих фаз, и определить способы их контроля;
- 6) исследовать эффективность методов неравновесного компактирования для получения композиционных керамических материалов с повышенной трещиностойкостью и композитов с металлическими матрицами с высокой механической прочностью и высокой электропроводностью.

Для решения поставленных задач необходимо было выбрать системы для проведения экспериментальных исследований. Для исследования различных аспектов фазо- и структурообразования при неравновесном компактировании и импульсных воздействиях и выявления закономерностей поведения материалов необходимы как однофазные, так и многофазные (композиционные) материалы, отличающиеся по химической природе. Выбор систем проводился исходя из комплекса физико-химических свойств, необходимых для

изучения определенного эффекта, имеющего место при электроискровом спекании, детонационном напылении или обработке импульсами тока от разряда конденсатора, а также практической значимости материалов с точки зрения их полезных свойств. Для определения возможного присутствия вещества в состоянии плазмы в пространстве между частицами в процессах электроискрового спекания (вторая глава) были использованы проводящие материалы (порошки *Al*, *Zn* и *Mg*) и диэлектрики (порошки оксида алюминия Al_2O_3 и хлорида натрия *NaCl*). Для исследования возможностей удаления оксидных пленок, присутствующих на поверхности частиц металлических порошков, при электроискровом спекании были выбраны частично окисленные порошки никеля и меди. Для исследования физико-химических процессов, происходящих между отдельными частицами при электроискровом спекании (вторая глава), были выбраны металлы (*Cu*, *Al*, *Fe*) и системы из металлов, между которыми возможно образование интерметаллидов (*Fe-Al*) и несмешивающиеся металлы (*Fe-Cu*). Результаты исследований, представленные в последующих главах, систематизированы исходя из исходного кристаллического состояния материала и возможностей образования новых фаз (протекания химических реакций) в системах при компактировании или напылении. Третья глава рассматривает особенности фазо- и структурообразования в химически реагирующих системах *Ti-B-C*, Ti_3SiC_2-Cu и *Ni-B* при электроискровом спекании, а также реакционное поведение титана, никеля, композиционных порошков *Ti-TiC_x*, Ti_3SiC_2-Cu и «никель-аморфный углерод», а также порошков TiO_2 , Ti_3Al , *TiAl* и $TiAl_3$ при детонационном напылении. Особенностью материалов, рассматриваемых в четвертой главе, является их склонность к фазовым превращениям при нагреве. Рассмотрено компактирование смесей, содержащих метастабильные аморфные фазы в качестве одного из компонентов, и возможности сохранения аморфной структуры данных фаз при компактировании (композиты $AZ91-Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ и $Al520.0-Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$). Приводятся результаты исследований стабильности аморфных сплавов $Ti_{33}Cu_{67}$ и $Fe_{83}B_{17}$, подвергнутых воздействию импульсного электрического тока. В четвертой главе также рассмотрены возможности детонационного напыления покрытий с сохранением фазового состава в системе, подверженной его изменению при повышении температуры в условиях традиционного спекания или отжига (Ti_3SiC_2-Cu). Пятая глава рассматривает поведение при неравновесном компактировании систем, в которых отсутствует межфазное химическое взаимодействие при повышении температуры вплоть до температуры появления жидкой фазы (*Ag-Fe*, TiB_2-Cu , «медь-наноалмазы», TiO_2-Ag) в отличие от систем, представленных в третьей и четвертой главах. В шестой главе рассмотрено практическое применение результатов исследований.

ГЛАВА 2

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В МАСШТАБЕ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ СПЕКАНИИ

Для выявления способов обеспечения необходимой структуры, физико-механических и функциональных свойств материалов, получаемых электроискровым спеканием, необходимо достичь понимания физико-химических процессов, происходящих при протекании электрического тока через спекаемый компакт. Вопрос, на который следует ответить, может быть сформулирован в общем виде следующим образом: «Присутствуют ли в процессах формирования структуры материалов, получаемых электроискровым спеканием, особенности, связанные с протеканием электрического тока через спекаемый компакт и отсутствующие при спекании традиционными методами?» В данной главе представлены исследования процессов, происходящих в пространстве пор частично спеченного компакта, особенностей изменения морфологии и взаимодействия отдельных частиц при электроискровом спекании, процессов формирования контактов между частицами одного и того же материала, а также различных материалов. Проведенные исследования позволили выявить ряд специфических эффектов в процессах структурообразования при электроискровом спекании.

2.1 Исследование вопроса о присутствии вещества в состоянии плазмы в пространстве между частицами в процессах электроискрового спекания

В данной работе определение присутствия плазменного состояния вещества в объеме пористого компакта при электроискровом спекании проводили при помощи *in situ* атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием оптоволоконного датчика *FL-400, Ocean Optics* (США), рассчитанного на работу при повышенных температурах, и спектрометра *HR4000, Ocean Optics* (США). Эксперименты проводили на установке *SPS 1050 Dr. Sinter (Sumitomo Coal Mining Co., Япония)*. На рисунке 2.1 показана схема сборки для определения возможного присутствия плазменного состояния вещества в объеме пористого компакта при электроискровом спекании методом *in situ* атомно-эмиссионной спектроскопии. Детали проведения экспериментов представлены в работе [207]. Данная работа была первой работой, в которой применялся метод атомно-эмиссионной спектроскопии для обнаружения возможного присутствия характеристического излучения элементов, входящих в состав спекаемого материала. Позднее данный метод был применен в работе Сондерса с соавторами [208].

В нашей работе с помощью оптоволоконного датчика, защищенного чехлом из боросиликатного стекла, получены спектры пространства между частицами при спекании ряда материалов, различающихся по электропроводности и физико-химическим свойствам (*Al*, *Mg*, *Zn*, *Al₂O₃*, *NaCl*) при давлениях 5,7–16,2 МПа. Линий характеристического излучения элементов спекаемых материалов, которые могли бы появиться при переходе вещества в плазменное состояние, не было обнаружено. На основании полученных результатов был сделан вывод, что определяющими факторами в формировании структуры спекаемых материалов являются режимы нагрева, создаваемые импульсным электрическим током, режимы охлаждения компактов, а также особенности взаимодействия отдельных частиц порошка (локальный разогрев межчастичных контактов).

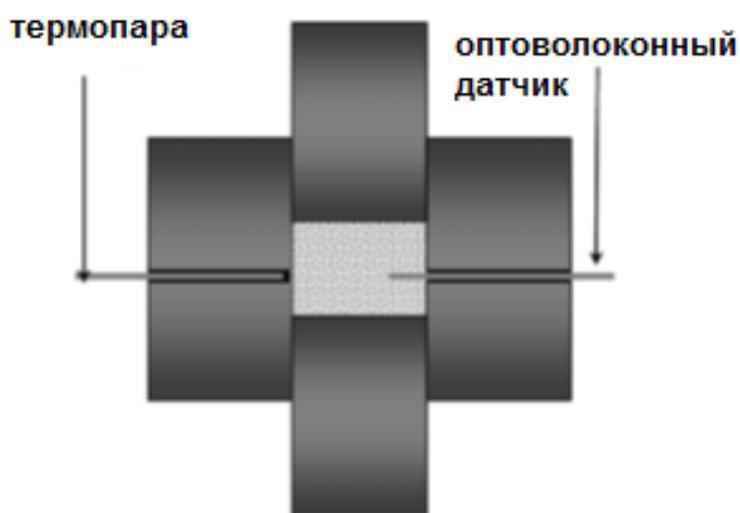


Рисунок 2.1 – Схема сборки для определения возможного присутствия плазменного состояния вещества в объеме пористого компакта при электроискровом спекании методом *in situ* атомно-эмиссионной спектроскопии

В экспериментах Сондерса с соавторами [208] импульсы тока проходили через компакт из проводящего материала, при этом разность потенциалов составляла 50 В вдоль толщины образца (1 мм). Эксперименты проводились в токе аргона без приложения давления. Благодаря более высокому напряжению по сравнению с напряжением, традиционно используемым в установках электроискрового спекания (менее 10 В), авторам удалось наблюдать переход вещества в плазменное состояние при помощи метода атомно-эмиссионной спектроскопии. При пропускании электрического тока через компакт из порошка вольфрама, наблюдали характеристические линии вольфрама и кислорода, из чего был сделан вывод о переходе вещества в плазменное состояние и удалении оксидов с поверхности частиц.

2.2 Удаление оксидных пленок, присутствующих на частицах металлов, при электроискровом спекании

В работах, использующих метод электроискрового спекания, эффективное спекание металлических материалов по сравнению с традиционным спеканием и горячим прессованием объясняется рядом причин, в числе которых присутствует очищение межчастичных контактов от оксидов и других примесей вследствие протекания электрического тока через пористый (на начальной стадии спекания) компакт и возникновения разрядов между частицами [19]. Исследование поведения частиц металлов, имеющих на поверхности оксидную пленку, представляет интерес и для определения общих закономерностей поведения частиц с морфологией «ядро-оболочка» при спекании электрическим током. Удаление оксидных пленок и уменьшение концентрации оксида в материале при электроискровом спекании позволило бы применять для спекания металлические порошки, содержащие некоторые количества оксидов. Обработка таких порошков (например, механохимическая) не требовала бы жестких условий с точки зрения концентрации кислорода в атмосфере. Целенаправленное исследование возможности уменьшения концентрации оксидов при электроискровом спекании до настоящего времени проведено только для порошка частично окисленной меди. Авторам работы [92] удалось достичь уменьшения концентрации оксидов в материале, спеченном из частично окисленного порошка меди, только при проведении процесса электроискрового спекания в атмосфере водорода.

В настоящей работе нами было проведено исследование эволюции состава и морфологии частично окисленных порошков никеля и меди при электроискровом спекании [209]. Для проведения экспериментов были приготовлены частично окисленные порошки меди и никеля. Для этого порошок меди электролитический (ПМС-1, 99,7 %) отжигали на воздухе при 250 °C в течение 30 мин. Порошок никеля карбонильного (99,9 %) отжигали на воздухе при 400 °C в течение 30 мин. Электроискровое спекание порошков проводили на установке *SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония)*. Спекание под давлением проводили с использованием стандартной геометрии оснастки. Между образцом и пуансонами помещали графитовую фольгу толщиной 250 мкм. В экспериментах с медной фольгой использовали диски, вырезанные из фольги толщиной 10 мкм. Спекание частично окисленного порошка никеля проводили при давлении 10 МПа и температуре 800 °C, частично окисленного порошка меди – при давлении 40 МПа и температурах 700 и 900 °C, а также без приложения давления при 700 °C. Время выдержки при максимальной температуре составляло 3 мин. В данной серии экспериментов и в экспериментах, которые будут описаны далее в данной главе и последующих главах, пресс-форму оборачивали войлоком для уменьшения потерь тепла излучением от ее стенок при

спекании при температурах 600 °С и выше. Для микроструктурных исследований использовали растровые электронные микроскопы *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope* и *Hitachi-3400S* (Япония). Для проведения элементного анализа использовали приставку для энергодисперсионной спектроскопии *NORAN Spectral System 7 (Thermo Fisher Scientific Inc.)* к микроскопу *Hitachi-3400S*.

Согласно оценке из данных рентгенофазового анализа, содержание Cu_2O в частично окисленном порошке меди составляло 50 об. %. Рентгенограммы частично окисленного порошка меди и компакта, спеченного при температуре 700 °С, представлены на рисунке 2.2 а-в. Из рентгенограмм компакта, снятых при сохранении графитовой фольги и после ее удаления, следует, что уменьшение содержания оксида до 40 об. % происходит только в слое материала, прилегающем непосредственно к графитовой фольге.

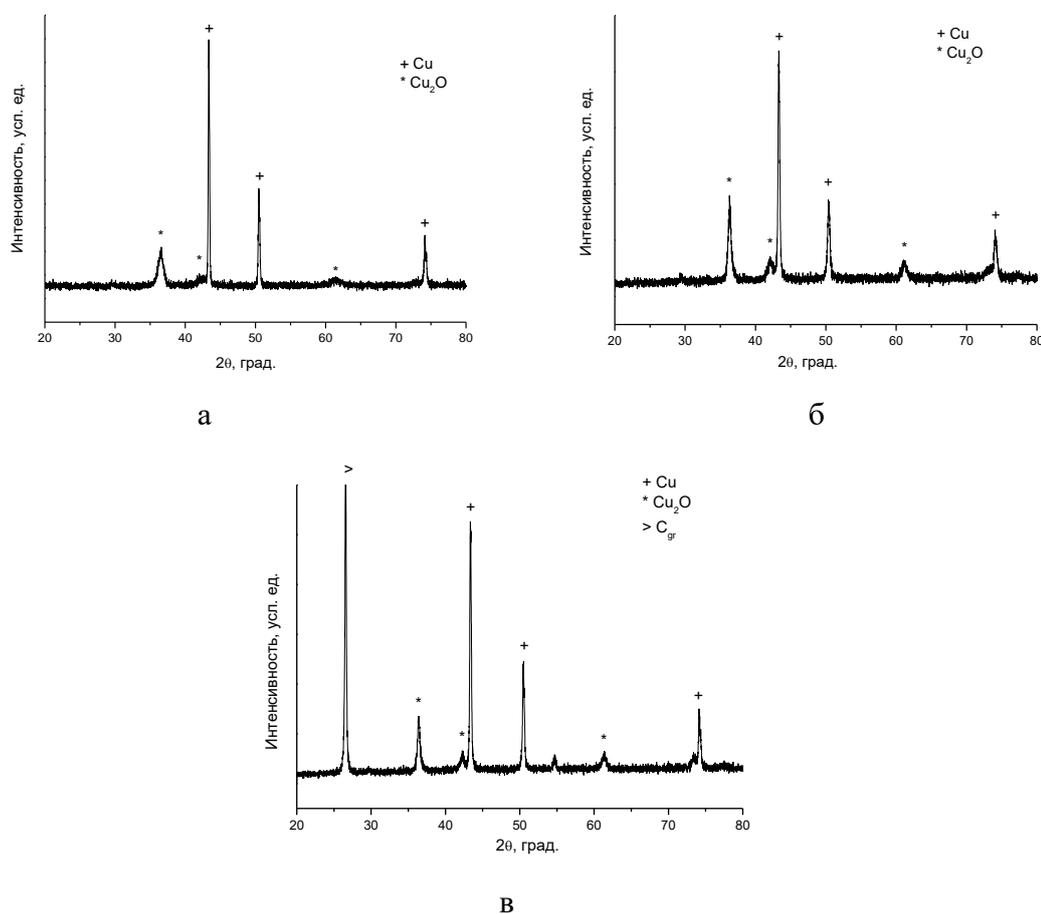


Рисунок 2.2 – Рентгенограммы частично окисленного порошка меди (а) и компактов, спеченных методом электроискрового спекания при 40 МПа (б – графитовая фольга удалена шлифованием, в – графитовая фольга сохранена в значительной степени). Температура спекания 700 °С

Удаление графитовой фольги проводилось механически при удалении слоя материала толщиной не более 0,3 мм. Для проведения дополнительных структурных исследований был получен компакт при более высокой температуре спекания. На рисунке 2.3 показан скол компакта, полученного спеканием частично окисленного порошка меди при 900 °С и 40 МПа. Видно, что структура слоя, прилегающей к графитовой фольге, существенно отличается от структуры объема компакта.

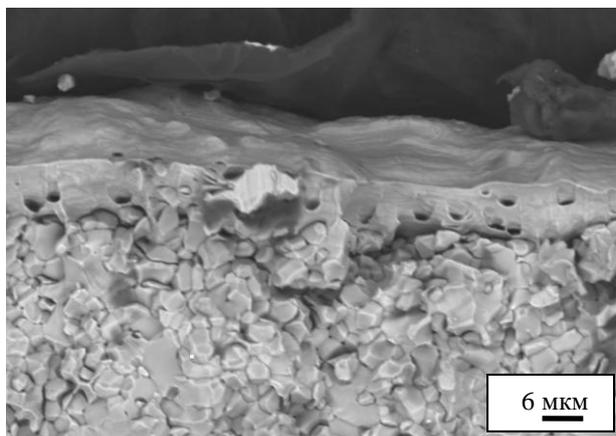
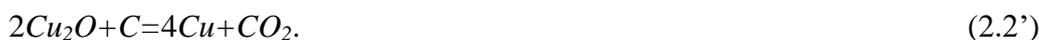


Рисунок 2.3 – Скол компакта, полученного спеканием частично окисленного порошка меди при 900 °С и 40 МПа

Восстановление оксида меди углеродом происходит по реакциям



Были исследованы фазовые и микроструктурные превращения при электроискровом спекании порошка частично окисленного никеля в контакте с графитовой и медной фольгами. На рисунке 2.4 показан общий вид границы раздела компакт/фольга в компактах, полученных спеканием в условиях контакта торцов компактов в форме диска с графитовой и медной фольгами.

Было установлено, что при электроискровом спекании восстановление оксида никеля NiO , присутствовавшего в порошковом материале, происходит в случае контакта спекаемого компакта с графитовой фольгой (рисунок 2.5), и не происходит в случае наличия барьерного слоя из медной фольги между компактом и графитовым пуансоном. На рентгенограмме компакта, спеченного в контакте с графитовой фольгой, отсутствуют рефлексы NiO , которые присутствовали на рентгенограмме порошка. Восстановление оксида никеля NiO описывается реакциями



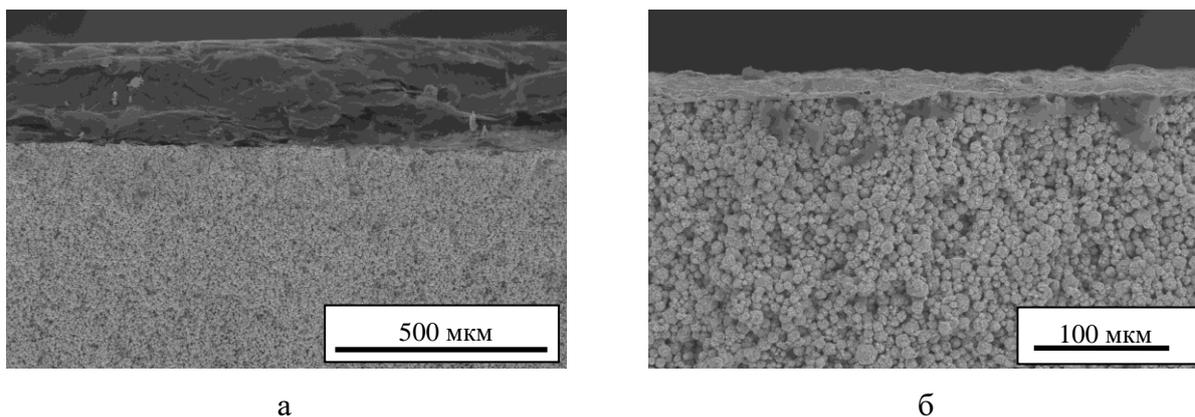


Рисунок 2.4 – Граница раздела компактов, спеченных из частично окисленного порошка никеля, с графитовой (а) и медной (б) фольгой. Температура спекания 800 °С

Общий вид компакта, спеченного из частично окисленного порошка никеля в контакте с дисками медной фольги по торцам и в контакте с графитовой фольгой по боковой поверхности, показан на рисунке 2.6. В случае контакта с графитом восстановление оксида происходит в слое, толщина которого соизмерима с толщиной компакта. Области восстановления оксида имеют серый цвет, а области, сохранившие оксид никеля – черный.

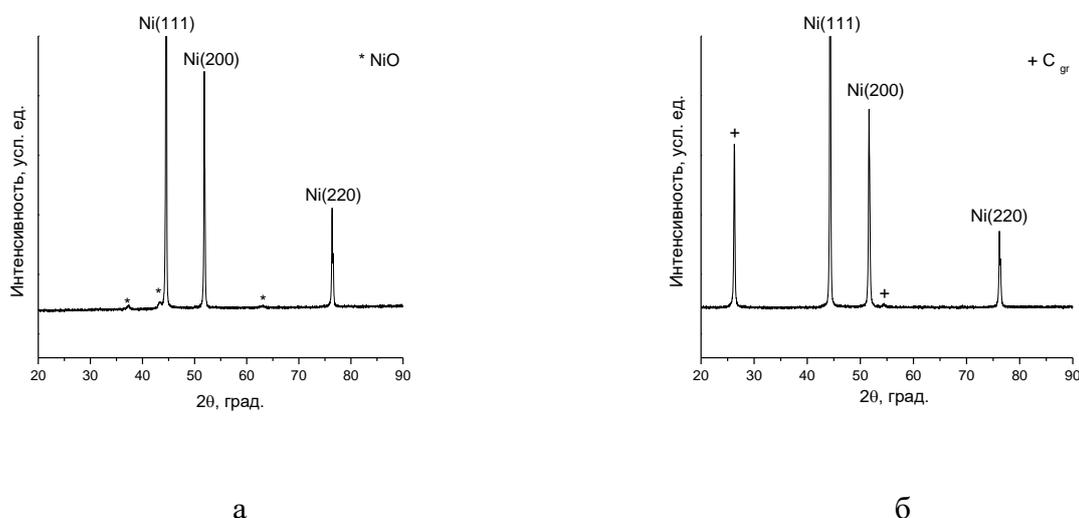


Рисунок 2.5 – Рентгенограммы частично окисленного порошка никеля (а) и компакта, спеченного из данного порошка в контакте с графитовой фольгой по торцам и боковой поверхности (б). Температура спекания 800 °С

Уменьшение концентрации кислорода в компактах, контактирующих с графитовой фольгой, подтверждается данными энергодисперсионной спектроскопии и особенностями структуры компактов. В областях, где активно прошло восстановление оксида никеля (рисунок 2.7 а, д), на сколе наблюдаются хорошо развитые перешейки между частицами. Данные перешейки разрушаются по вязкому механизму. Перешейки практически не формируются при

сохранении оксидной пленки на поверхности частиц (рисунок 2.7 в). Данные энергодисперсионной спектроскопии, представленные на рисунке 2.7 б, г, е и в таблице 2.1, показывают, что содержание кислорода в центре компакта, контактировавшего с медной фольгой, существенно выше, чем в компактах, спеченных в контакте с графитовой фольгой по всем поверхностям, а также областях компактов, находившихся в контакте с графитовой фольгой (периферия компакта, контактировавшего с графитовой фольгой по боковой поверхности).



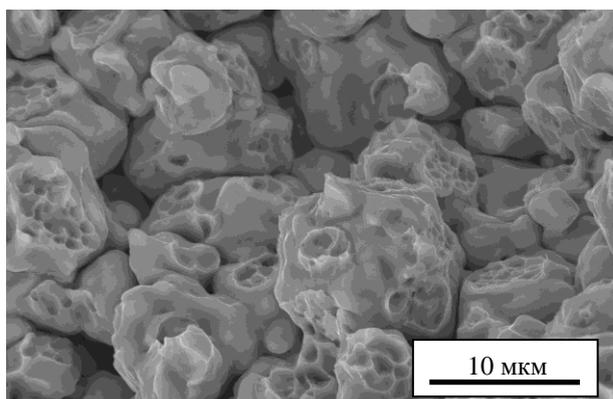
Рисунок 2.6 – Общий вид компакта, спеченного из частично окисленного порошка никеля в контакте с дисками медной фольги по торцам и в контакте с графитовой фольгой по боковой поверхности. Температура спекания 800 °С

В результате проведенных экспериментов было установлено, что восстановление оксида никеля NiO при электроискровом спекании происходит в случае контакта спекаемого материала с графитовой фольгой, и не происходит в случае наличия барьерного слоя из медной фольги между компактом и графитовым пуансоном. В случае контакта с графитом восстановление оксида никеля происходит в слое, толщина которого соизмерима с толщиной компакта. Толщина слоя спекаемого материала, в который происходит диффузия углерода от элемента графитовой оснастки или графитовой фольги, может быть оценена как $x \sim (Dt)^{1/2}$, где D – коэффициент диффузии углерода в никеле, t – время спекания. Расчет с использованием коэффициента объемной диффузии углерода в никеле показывает, что при температуре 800 °С слой имеет толщину менее 100 мкм [209–210]. Соответственно, наблюдаемое восстановление оксида никеля углеродом в слоях толщиной 2–3 мм происходит вследствие более быстрой диффузии углерода по границам зерен и свободным поверхностям в пористом компакте по сравнению с диффузией в объеме зерна, а также благодаря участию в процессе восстановления газообразного монооксида углерода CO .

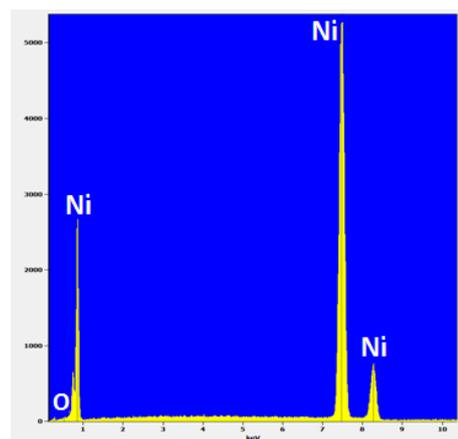
Таблица 2.1 – Соотношение O/Ni в порошках и компактах, определенное методом энергодисперсионной спектроскопии

Порошок/компакт	O/Ni	Анализируемая область
Порошок карбонильного никеля	0,05	поверхность отдельной частицы
Частично окисленный порошок карбонильного никеля	0,20	поверхность отдельной частицы
Компакт, спеченный из частично окисленного порошка никеля в контакте с графитовой фольгой по всем поверхностям, 10 МПа, 800 °С (центр компакта)	0,02	30 мкм × 40 мкм (скол компакта)
Компакт, спеченный из частично окисленного порошка никеля в контакте с дисками медной фольги по торцам и графитовой фольгой по боковой поверхности, 10 МПа, 800 °С (рисунок 2.6)		
- центр компакта	0,15	30 мкм × 40 мкм (скол компакта)
- периферия (области материала, находившегося в контакте с графитовой фольгой)	0,04	30 мкм × 40 мкм (скол компакта)

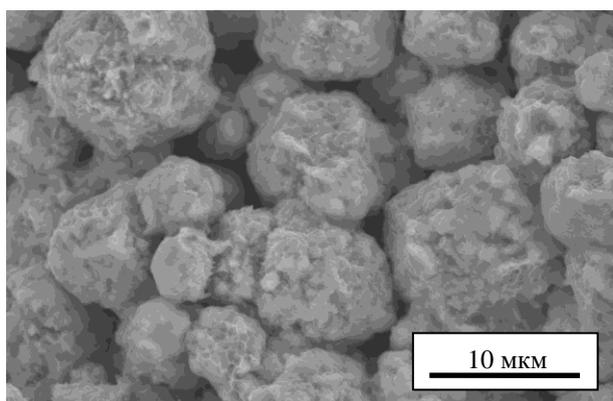
Таким образом, на примере спекания частично окисленных порошков никеля и меди было показано, что удаление оксидных пленок с поверхности частиц при электроискровом спекании в режимах, обычно используемых при компактировании металлических порошков, не связано с действием электрического тока, проходящего через ансамбли частиц, а происходит за счет восстановления оксидов металлов углеродом или монооксидом углерода CO при использовании графитовой оснастки и графитовой фольги.



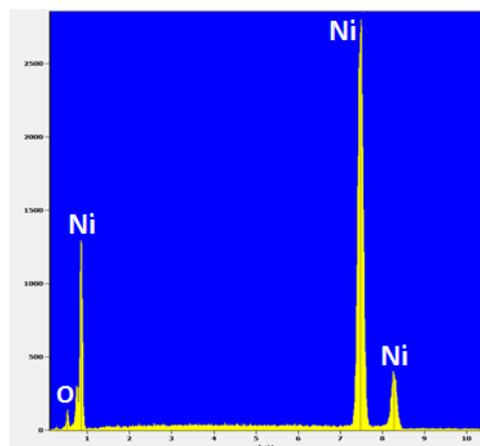
а



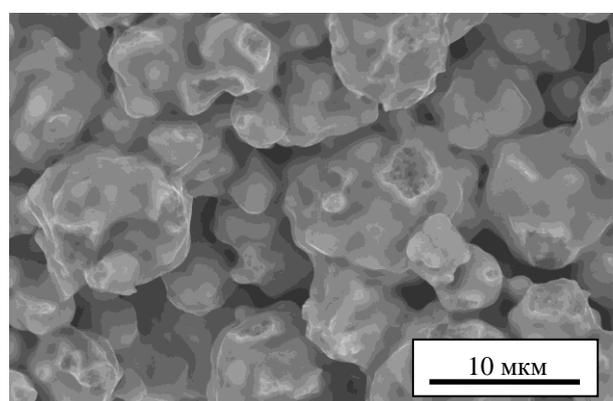
б



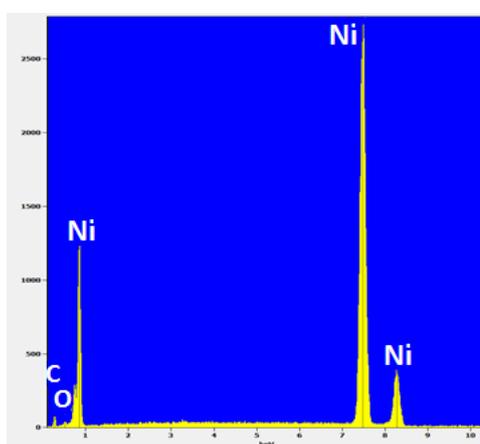
в



г



д



е

Рисунок 2.7 – Морфология скола и данные энергодисперсионной спектроскопии компактов, спеченных из частично окисленного порошка никеля в контакте с графитовой и медной фольгой: а-б – спекание с графитовой фольгой по всем поверхностям, в-г – центр компакта, спеченного в контакте с дисками медной фольги, д-е – периферийные области, контактировавшие с графитовой фольгой. Размер областей, анализируемых на соотношение O/Ni , указан в таблице 2.1

2.3 Уменьшение размера кристаллитов при электроискровом спекании порошка меди

Специфических эффектов действия электрического тока, проходящего через порошковый компакт, следует ожидать, когда контакты между частицами не полностью сформированы [7]. Поэтому в данной работе для исследования особенностей поведения материалов, обусловленных протеканием электрического тока, использовали электроискровое спекание при небольшом давлении или без приложения давления к образцу. Для проведения спекания без приложения давления использовали сборку, схематично представленную на рисунке 2.8. Во время спекания верхний пуансон находился в постоянном контакте с образцом.

Из большого числа работ известно, что электроискровое спекание позволяет сохранять размер зерна порошковых материалов при консолидации или получать компакты в условиях ограниченного роста зерен [16, 19, 25]. Нами выявлен эффект уменьшения размеров кристаллитов при электроискровом спекании по сравнению с порошковым состоянием на примере спекания порошка меди. Уменьшение среднего размера кристаллитов при электроискровом спекании по сравнению с порошковым состоянием впервые зафиксировано при помощи рентгеновской дифрактометрии по уширению линий на соответствующих рентгенограммах.

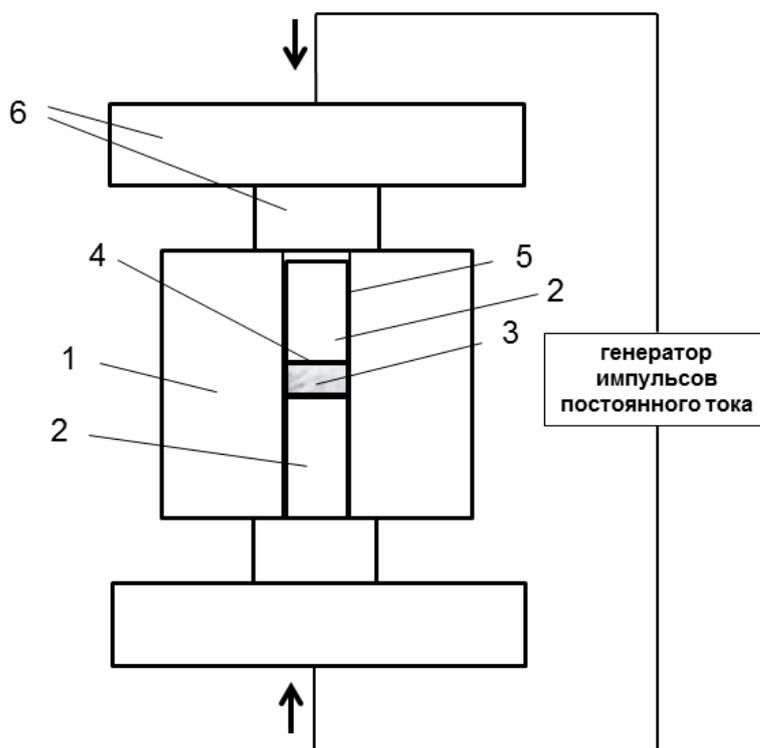


Рисунок 2.8 – Сборка, применяемая для спекания образцов без приложения давления: 1 – графитовая пресс-форма, 2 – короткие графитовые пуансоны, 3 – образец, 4, 5 – защитная фольга, 6 – графитовые диски.

Ранее эффект уменьшения размера кристаллитов и морфологические изменения, вызванные локальным плавлением, исследовали, основываясь на электронно-микроскопических данных [75, 81, 211-213]. Образование более мелких кристаллитов в пористых компактах из порошка меди, полученных электроискровым спеканием при 20 МПа, наблюдали при помощи растровой электронной микроскопии в работе Сонга с соавторами [75]. Плавление межчастичных контактов при электроискровом спекании в условиях подпрессовки при малом давлении (4 МПа) было использовано для повышения эффективности уплотнения и твердости спеченного сплава *Cu-Sn*, основная стадия спекания которого проходила при 150 МПа [213]. Свидетельства локального плавления материала были получены с помощью микроструктурных исследований и косвенно, основываясь на более высокой относительной плотности и твердости материала по сравнению с плотностью и твердостью компактов, спеченных в режимах, исключающих плавление межчастичных контактов.

Уменьшение размера кристаллитов по данным электронной микроскопии имеет место и при электроимпульсном спекании. Так, в компактах, полученных высоковольтным компактированием порошка молибдена, области перешейков между частицами состояли из более мелких кристаллитов по сравнению с объемом частиц [63]. В работе Витязя с соавторами [214] отмечается, что в высоковольтных процессах изменение структуры и состава происходит только на контактах между частицами.

Рентгеновские исследования для определения размера кристаллитов были применены авторами работы [215]: отсутствие ожидаемого увеличения среднего размера кристаллитов вольфрама при электроискровом спекании порошка, полученного электрическим взрывом проводника, из данных рентгеновской дифракции от спеченных компактов было отнесено к образованию мелких кристаллитов вольфрама при восстановлении его оксидов *in situ* во время спекания.

В нашей работе [216] впервые показано, что линии на рентгенограммах компактов, спеченных методом электроискрового спекания, уширены относительно линий на рентгенограммах исходного порошка. Для экспериментов был использован порошок медный электролитический ПМС-1 (99,5 масс. %, содержание кислорода 0,2 масс. %), морфологические особенности которого представлены на рисунке 2.9.

Электроискровое спекание проводили на установке *SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония)* в вакууме. В данной установке охлаждение образца и оснастки по окончании эксперимента является результатом работы системы водяного охлаждения. Скорость охлаждения образца от максимальной температуры до температуры 600 °C составляет 100–120 °C·мин⁻¹. В серии экспериментов по спеканию порошка меди использовали графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 20 мм и графитовые пуансоны. Внутреннюю стенку пресс-

формы и торцы пуансонов защищали графитовой фольгой толщиной 200 мкм. Температуру при спекании измеряли при помощи пирометра, сфокусированного на отверстию в стенке пресс-формы, расположенном на половине ее высоты. Скорость нагрева составляла $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Образец нагревали до максимальной температуры, после чего электрический ток выключали. В экспериментах по спеканию под давлением использовали давления 12 и 40 МПа. Давление к сборке прикладывали до включения тока, и оно поддерживалось автоматически на протяжении эксперимента. Толщина спеченного образца составляла 2–3 мм. Для удаления остатков фольги с торцов компактов, спеченных под давлением, использовали ультразвуковую обработку образца в этиловом спирте. Операции шлифования не использовали, чтобы избежать пластической деформации поверхности и вызванных ею искажений дифракционных линий меди. В качестве сравнительного эксперимента проводили спекание спрессованного компакта в токе аргона при температуре $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 мин.

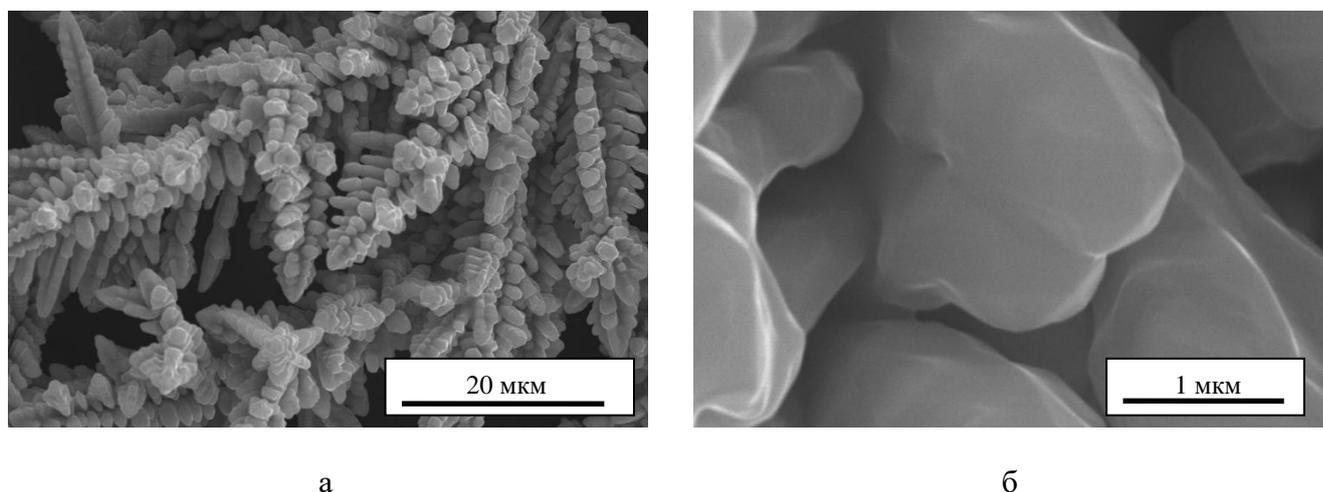


Рисунок 2.9 – Морфология частиц порошка меди ПМС-1 (а) и поверхность дендритов при большем увеличении (б)

Исследования структуры компактов и морфологии частиц порошка проводили при помощи растровой электронной микроскопии с использованием микроскопов *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope* (Япония), *Hitachi-3400S* (Япония) и *MERLIN Compact Carl Zeiss* (Германия) с приставками для элементного анализа. Рентгеновские исследования порошка и спеченных материалов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра *D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия)* с использованием *Cu K α* излучения. Обработку рентгенограмм по методу Ритвельда [217] проводили при помощи программы *TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Германия)*. Для определения инструментального уширения использовали метод фундаментальных параметров [218]. Рентгенограммы снимали с плоских торцов цилиндрических компактов.

Уменьшение размера кристаллитов меди было подтверждено при помощи рентгеновской дифрактометрии (рисунок 2.10, таблица 2.2). Уменьшение размера кристаллитов наблюдается в большей степени в компактах, спеченных без приложения давления или при малом давлении, так как в таких условиях наиболее вероятны процессы плавления в областях плохо сформированных контактов между частицами. Согласно работе [219] плавлению материала в области межчастичных контактов способствуют малые давления и высокие плотности тока.

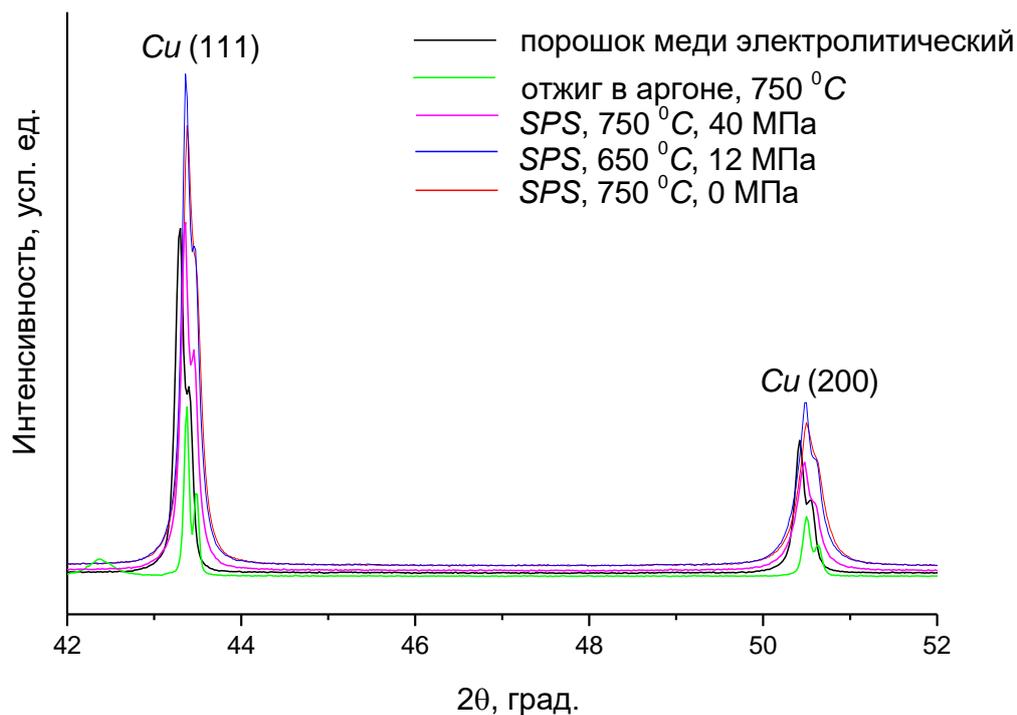


Рисунок 2.10 – Рефлексы $Cu(111)$ и $Cu(200)$ от порошка меди электролитического и компактов, полученных электроискровым спеканием и отжигом в аргоне

В компакте, спеченном традиционным методом в токе аргона, наблюдается увеличение среднего размера кристаллитов меди, а рефлексы на рентгенограммах становятся более узкими по сравнению с рефлексами на рентгенограмме порошка.

На рисунке 2.11 представлен общий вид пористой структуры компакта, полученного электроискровым спеканием при 650 °C и 12 МПа. С помощью растровой электронной микроскопии и элементного анализа определены возможные причины уменьшения среднего размера кристаллитов (рисунки 2.12, 2.13): плавление отдельных областей пористого компакта и их быстрое охлаждение после выключения тока и восстановление оксидных пленок, присутствовавших на поверхности частиц порошка, углеродом, приводящее к образованию наноразмерных кристаллитов металла. Из рисунка 2.12 а-б следует, что области с более мелкими кристаллитами, формирующиеся вследствие плавления отдельных областей компакта

при электроискровом спекании, в случае спекания несферических порошков не ограничиваются контактами между отдельными частицами (что наблюдали в случае спекания сферических частиц меди [75]), а имеют размеры, сравнимые с агрегатами частиц. На поверхности структурных элементов пористого компакта в областях, прилегающих к графитовой фольге во время электроискрового спекания, наблюдаются выделения наноразмерных частиц (рисунок 2.12 в). Подобные выделения отсутствуют в центральной части компактов и в пористом материале, полученным отжигом спрессованного порошка в токе аргона. В отожженном материале на элементах пористого каркаса хорошо видны ступеньки (рисунок 2.12 г), обусловленные поверхностной диффузией, что согласуется с данными работы [81].

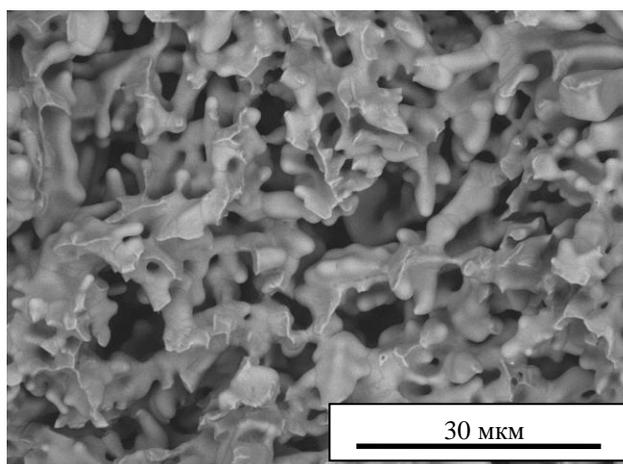


Рисунок 2.11 – Скол компакта, полученного электроискровым спеканием при 650 °С, 12 МПа

Таблица 2.2 – Относительная плотность компактов D , полученных из электролитического порошка меди, размер кристаллитов d и микроискажения кристаллической решетки ε порошка и компактов, полученных электроискровым спеканием, а также прессованием и отжигом

Порошок/ Компакт	D , %	$(111)_{Cu}$		$(002)_{Cu}$		$(022)_{Cu}$		$(311)_{Cu}$		Средний размер кристалли- тов, нм
		d , нм	ε , %							
Медь ПМС-1 (порошок)	-	~200	0,14	140	0,10	165	0,08	130	0,02	180
SPS, 12 МПа, 650 °С	73	100	0,00	55	0,00	70	0,00	50	0,00	85
SPS, 0 МПа, 750 °С	50	90	0,01	50	0,01	60	0,00	45	0,00	80
SPS, 40 МПа, 750 °С	96	110	0,00	60	0,00	80	0,00	60	0,00	95
Прессование и отжиг в аргоне, 750 °С	39	>200	0,09	>200	0,15	>200	0,09	>200	0,09	>200

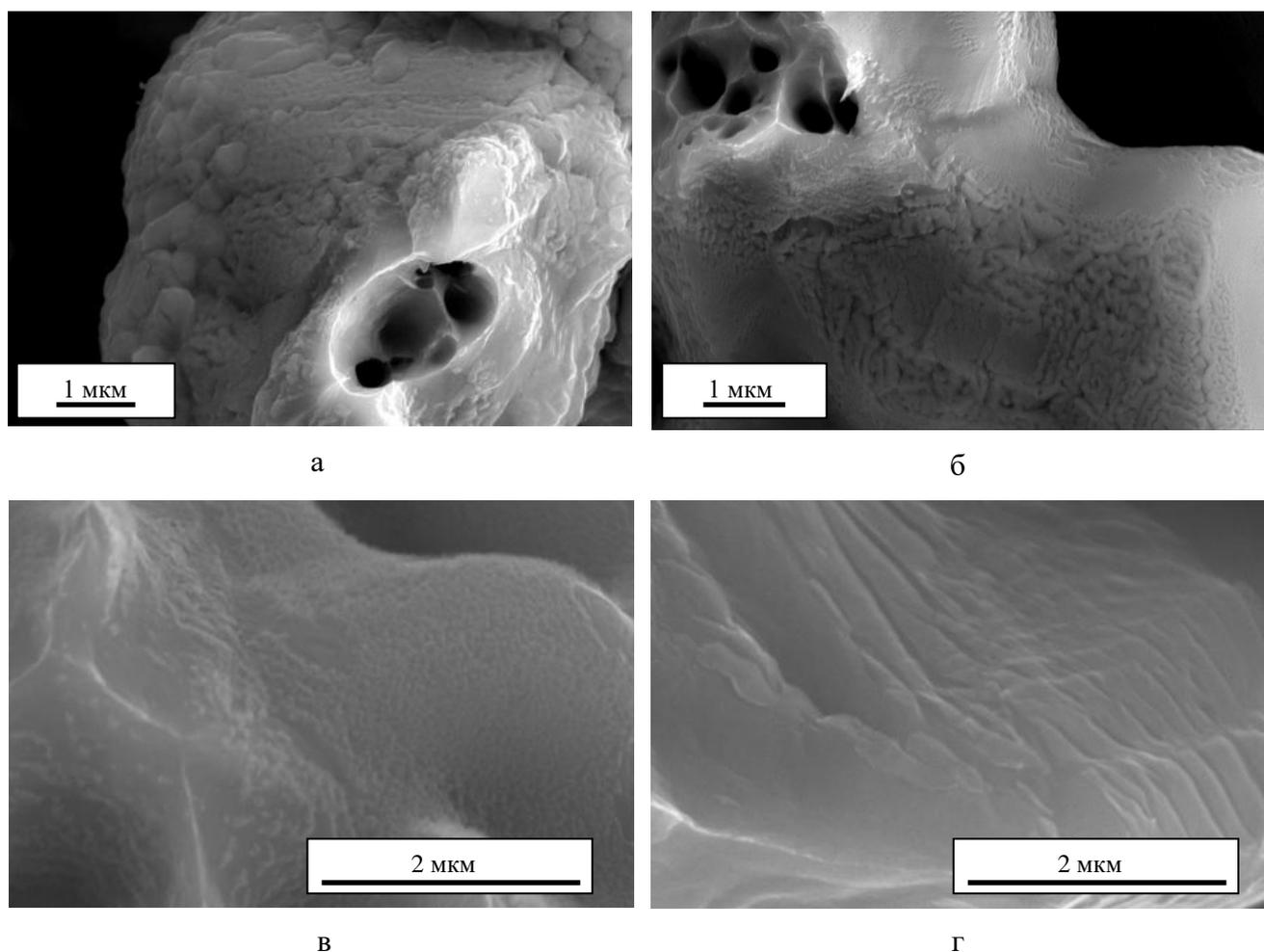


Рисунок 2.12 – Области в центральной части компакта, полученного электроискровым спеканием порошка меди при 650 °С и 12 МПа, претерпевшие плавление (а-б), поверхность структурных элементов пористого компакта в областях, прилегающих к графитовой фольге во время спекания (в), ступеньки на поверхности структурного элемента пористого компакта, полученного отжигом компакта в токе аргона при 750 °С в течение 2 мин (г)

На рисунке 2.13 представлены микрофотографии участков компакта в центральной области и в области, прилегающей к графитовой фольге во время спекания, а также данные энергодисперсионной спектроскопии для указанных участков. Присутствие кислорода было обнаружено элементным анализом в центральной части компактов (рисунок 2.13 а-б). В областях, где были обнаружены выделения наноразмерных частиц (рисунок 2.12 в), кислород не был обнаружен (рисунок 2.13 в-г). Области выделения наноразмерных частиц включают слой материала толщиной 2 мм, расположенный на боковой поверхности компакта (диска), и слои толщиной 100 мкм, расположенные на торцах компакта.

В присутствии графита как материала пресс-формы и пуансонов, а также графитовой защитной фольги, возможны восстановительные процессы оксидных пленок углеродом. Образование наноразмерных кристаллитов меди на поверхности элементов пористой структуры

можно объяснить восстановлением оксида, присутствующего на поверхности частиц исходного порошка меди, согласно химическим реакциям (2.1'), (2.2') и реакции



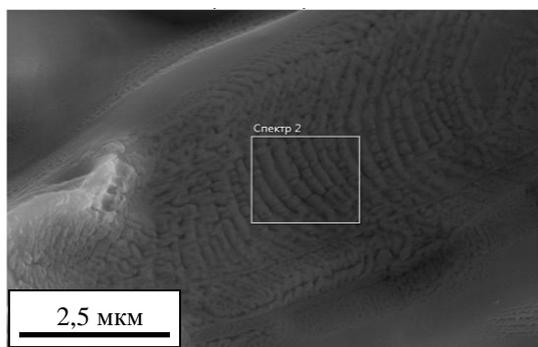
Оксид Cu_2O не обнаруживается на рентгенограмме порошка вследствие его малой концентрации и/или плохо окристаллизованной структуры. Отличие экспериментов по электроискровому спеканию частично окисленного порошка меди, описанных в разделе 2.2, от данных экспериментов заключается в величине приложенного давления и концентрации оксида. В случае уменьшения приложенного давления восстановление оксида может происходить в слое большей толщины вследствие более легкого транспорта газообразного CO в порах материала и более быстрой диффузии углерода по свободной поверхности частиц по сравнению с границами зерен и их объемом.

Об образовании частиц вольфрама [215, 220], никеля [221] и Fe_3Pt [222] в результате *in situ* восстановления оксидов при электроискровом спекании сообщалось в соответствующих работах. Морфологическое определение частиц металлической меди, образовавшихся в процессе восстановления поверхностного оксида, может быть затруднено образованием ступенек на элементах пористой структуры компакта вследствие активации диффузионных процессов в меди при спекании.

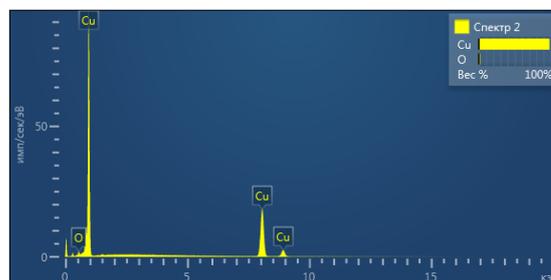
Скорости охлаждения межчастичных контактов сразу после прохождения импульса тока были рассчитаны для процессов высоковольтной консолидации титана с размером частиц 200–300 мкм [8]. Сразу после импульса тока длительностью 50 мкс материал, расположенный на расстоянии 0.5 мкм от поверхности частицы, охлаждается со скоростью $10^8 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$. В последующие 10 мкс скорость охлаждения все еще превышает $10^6 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$. Данные значения могут быть использованы и для оценки скоростей охлаждения по окончании импульса тока при электроискровом спекании. Указанные скорости охлаждения способствуют образованию мелкозернистой структуры металла. Механизм образования областей с кристаллитами меньшего размера в сравнении с исходным порошком за счет локального плавления материала сходен с механизмом образования проводящих мостиков в пористых компактах при высоких локальных плотностях тока [211].

Райченко [7] акцентирует важность режима приложения давления при электроискровом спекании и называет его спеканием с «программированным нагружением». Спекание разделяется на две стадии: искровую и стадию уплотнения. На первой стадии к порошку прикладывают давление порядка 10 МПа [68, 213]. На первой стадии существенным является нагрев межчастичных контактов. На второй стадии к образцу прикладывается более высокое давление. При наличии второй стадии спекания кристаллиты с размером меньшим, чем в исходном порошке, могут расти, так что в конечном спеченном материале размер кристаллитов

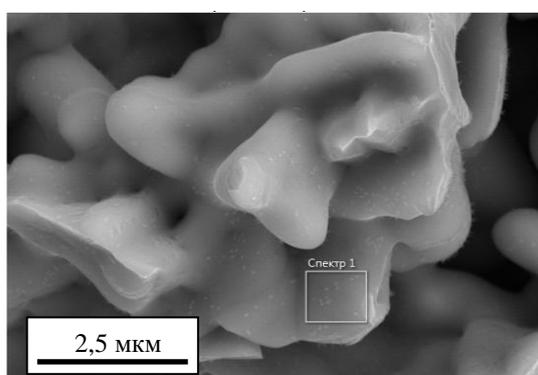
окажется равным размеру кристаллитов в порошке или будет превышать его. Если целью спекания является получение пористого материала, то области с мелкозернистой структурой сохранятся в материале и будут влиять на его свойства.



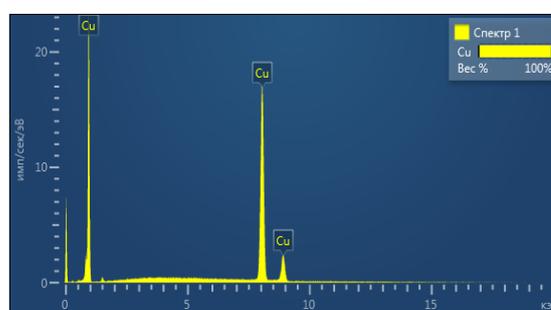
а



б



в



г

Рисунок 2.13 – Микрофотографии участков компакта в центральной области (а) и в области, прилегающей к графитовой фольге во время спекания (в), и данные энергодисперсионной спектроскопии (б, г)

Возможные пути уменьшения размеров кристаллитов при электроискровом спекании представлены в таблице 2.3. Непосредственное действие электрического тока необходимо только в случае механизма «плавление – быстрая кристаллизация». В процессах реакционного электроискрового спекания многостадийные реакции могут приводить к образованию частиц, размер которых меньше размера частиц исходных реагентов [223]. В таких случаях задача электроискрового спекания – сохранить размер частиц в консолидированном материале, если это является благоприятным для достижения практически важных свойств.

Таблица 2.3 – Возможные механизмы уменьшения размера кристаллитов в материалах, спекаемых из порошков при помощи электрического тока

Механизмы уменьшения размера кристаллитов в материалах, спекаемых из порошков при помощи электрического тока	Материалы	Необходимость протекания электрического тока через компакт	Материал с меньшим размером кристаллитов имеет фазовый состав порошка/измененный фазовый состав
Плавление-быстрая кристаллизация	Проводящие материалы	+	Фазовый состав порошка
Фазовый переход в твердой фазе при нагреве и обратный переход при охлаждении	Материалы, способные к обратимому фазовому переходу	-	Фазовый состав порошка
<i>In situ</i> восстановление поверхностных пленок с образованием частиц металла при использовании графитовой оснастки	Металлические частицы, покрытые оксидной пленкой	-	Фазовый состав порошка
<i>In situ</i> восстановление оксидных частиц с образованием частиц металла при использовании графитовой оснастки	Частицы оксидов в матрице	-	Измененный фазовый состав
Химические реакции между компонентами порошковой смеси, реакции разложения при спекании	Смеси реагентов, соединения	-	Измененный фазовый состав

2.4 Образование контактов между частицами железа и медной фольгой при электроискровом спекании

Закономерности формирования межчастичных контактов при электроискровом спекании были ранее исследованы для однофазных систем [75, 76, 81, 219]. Для практического применения электроискрового спекания необходимо исследовать взаимодействие между частицами на реальных объектах – многокомпонентных смесях порошков. В данном направлении сделаны определенные шаги. Рудински и Брошу [224] исследовали взаимную диффузию между частицами никеля и меди, происходящую в трехмерном пространстве при

электроискровом спекании порошковых смесей. Кольчинский и Райченко [225] получили диффузионные профили в области контактов между частицами никеля и меди в процессе электроразрядного спекания и обработки лазером; при этом диффузионные расстояния оказались в два раза больше расстояний, предсказанных теоретически без учета локального тепловыделения на контактах.

Образование контакта между частицами различных материалов может быть связано с образованием твердых растворов и интерметаллидов. При получении плотных керамических композитов Ву с соавторами [226] провели сравнение микроструктур материалов, полученных реакционным электроискровым спеканием и горячим прессованием, и пришли к выводу, что компакты, полученные электроискровым методом, имеют более равномерную структуру и меньший размер кристаллитов по сравнению с компактами, полученными горячим прессованием, при одной и той же относительной плотности. Эти различия авторы отнесли к высоким скоростям нагрева и малым временам выдержки при электроискровом спекании. Следует отметить, что особенности взаимодействия между частицами различных металлов в условиях электроискрового спекания без приложения давления до настоящего времени не исследовались.

В нашей работе [227] на примере образования контактов между частицами железа и медной фольгой были исследованы морфологические особенности формирования контакта между пористым компактом и плоской поверхностью при электроискровом спекании. В экспериментах для получения пористого компакта использовали порошок карбонильного железа (99.9 %, Р-10). Плоская поверхность была представлена медной фольгой. Электроискровое спекание проводили на установке *SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония)* в вакууме с использованием сборки, представленной на рисунке 2.8 (эксперименты без приложения давления). Для получения компактов использовали графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 10 мм, графитовые пуансоны и диски медной фольги толщиной 400 мкм, которые располагались между торцами компакта и торцами пуансонов. Скорость нагрева составляла $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Выдержка при максимальной температуре составляла 2 мин. Спекание проводили при температурах 600 $^\circ\text{C}$ (измерение температуры осуществлялось термопарой *NSF600 (CHINO, Япония)*, помещенной в отверстие в стенке пресс-формы) и 800 $^\circ\text{C}$ (измерение пирометром, сфокусированном на отверстии в стенке пресс-формы). Сравнительные эксперименты были проведены при давлении 40 МПа. Для исследования эволюции структуры пористого каркаса железа при повышении температуры спекания были проведены эксперименты с использованием графитовой фольги при температурах 600, 800 и 1000 $^\circ\text{C}$ (использование медной фольги при спекании при 1000 $^\circ\text{C}$ нецелесообразно из-за возможного

плавления меди, так как температура образца может быть на 50–100 °С, выше чем измеряемая температура [23]).

На рисунке 2.14 а-б показаны электронно-микроскопические снимки торцов пористых компактов, спеченных в контакте с медной фольгой при 600 и 800 °С, после удаления фольги, из которых можно заключить, что форма контактов сферических частиц железа с медной фольгой зависит от температуры: с увеличением температуры площадь контактов увеличивается.

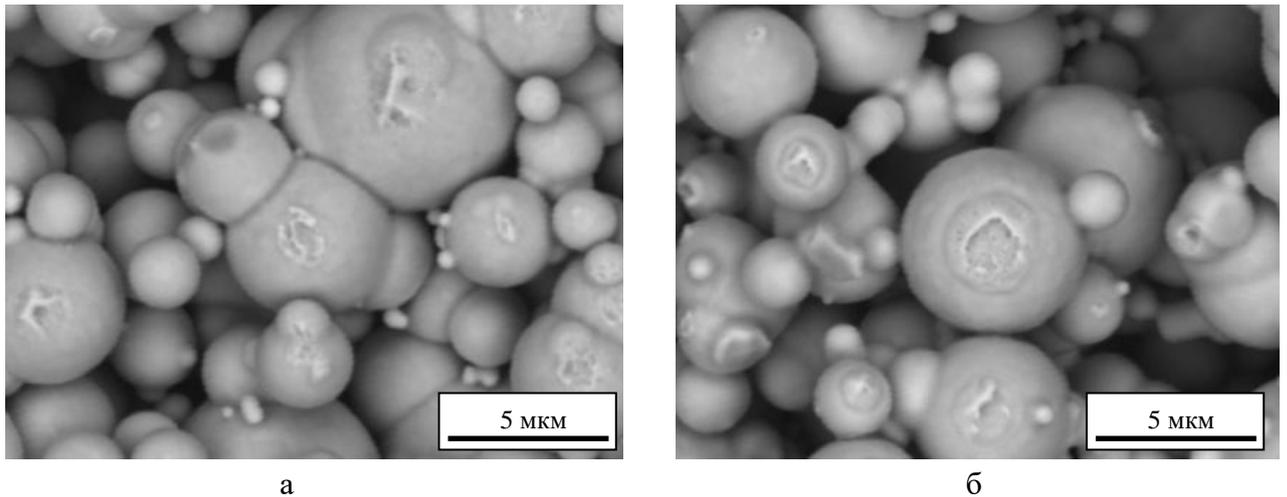


Рисунок 2.14 – Торцевая поверхность компакта из порошка карбонильного железа, полученного электроискровым спеканием в контакте с медной фольгой после удаления фольги отрывом: а – 600 °С, б – 800 °С.

После удаления фольги на поверхности частиц железа остаются островки меди (рисунок 2.15), что указывает на процессы плавления и взаимного легирования на контактах, способствующих адгезии между пористым компактом из железа и медной фольгой. Активация взаимной диффузии в системе *Fe-Cu* при электроискровом спекании порошков была отмечена в работе Фу с соавторами [228]: коэффициенты диффузии при электроискровом спекании оказались на порядок выше, чем коэффициенты диффузии при горячем прессовании.

Поперечный скол компакта, спеченного при 600 °С, был приведен в контакт с фольгой без приложения давления, как и в экспериментах по электроискровому спеканию. После отжига пористого компакта из железа в контакте с медной фольгой в токе аргона при температуре 800 °С в течение 1 ч не было обнаружено прилипания фольги к компакту. Данное обстоятельство подтверждает то, что ключевым фактором образования связи между медной фольгой и поверхностью компакта из железа является протекание электрического тока через границу раздела. На рисунке 2.16 показана структура границы между компактом железа и медной фольгой, сформированной при электроискровом спекании при 800 °С и давлении 40 МПа. Из

микрофотографии видно, что соединение фольги и пористого компакта происходит вдоль «каналов», сформированных при прохождении тока через границу раздела.

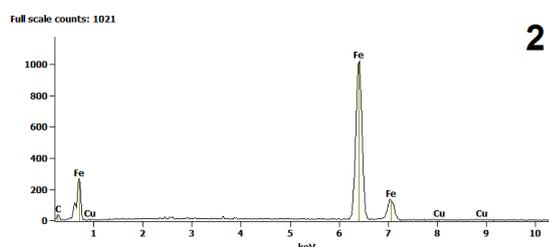
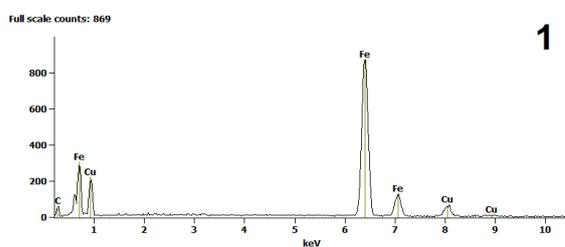
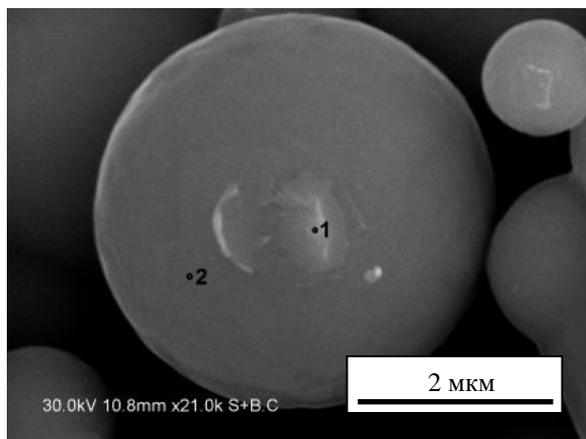


Рисунок 2.15 – Поверхность частицы железа с островками меди в образце, показанном на рисунке 2.14 (б) и спектры элементного анализа с точек, обозначенных (1) и (2)

Исследования структуры пористого железа, полученного электроискровым спеканием без приложения давления [229] показывает, что сохраняющий форму и целостность компакт образуется уже после спекания при температуре 600 °C (рисунок 2.17 а), при этом его пористость составляет 50 %, а сферическая морфология частиц сохраняется. Перешейки между частицами только начинают формироваться. При увеличении температуры спекания до 800 °C пористость материала сохраняется на прежнем уровне, а перешейки между частицами оказываются более развитыми (рисунок 2.17 б). Исчезновение сферической морфологии частиц наблюдается после спекания при 1000 °C (рисунок 2.17 в), при этом пористость остается на уровне 40 %. Полученные данные были использованы в дальнейшем для интерпретации морфологических изменений, происходящих в системе *Fe-Al* при электроискровом спекании смеси порошков.

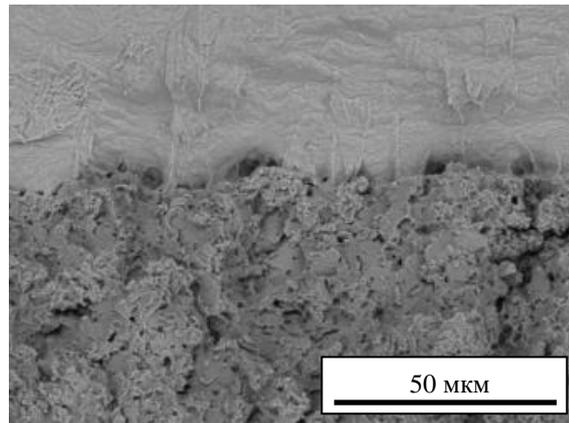
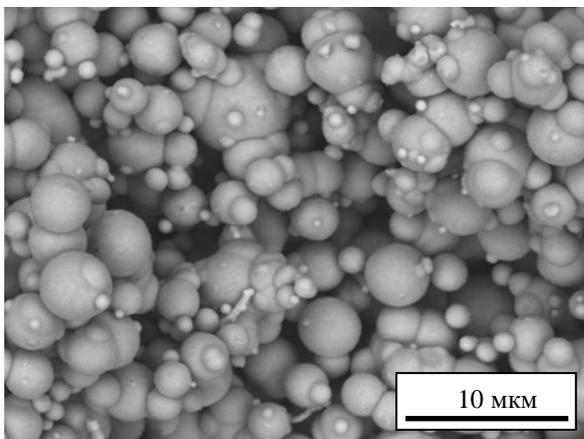
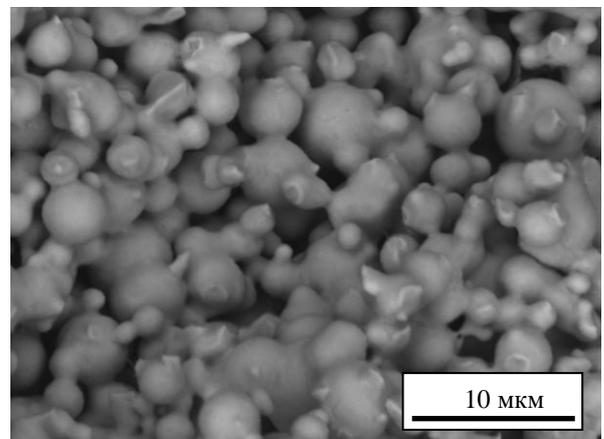


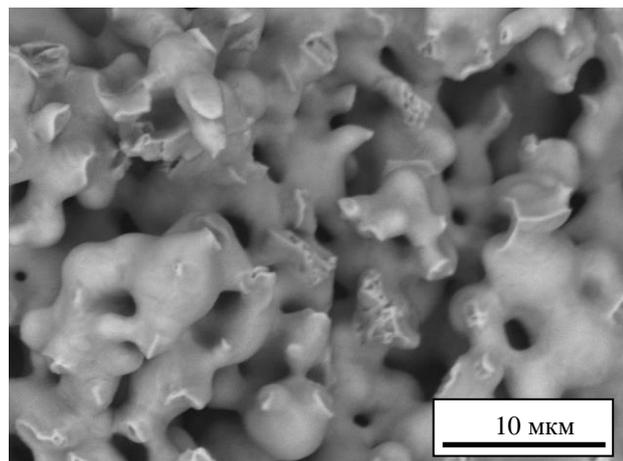
Рисунок 2.16 – Соединение компакта из порошка железа и медной фольги в условиях электроискрового спекания при 800 °С, 40 МПа (нижняя часть микрофотографии – компакт из порошка железа, верхняя часть – медная фольга)



а



б



в

Рисунок 2.17 – Структура пористого железа, полученного электроискровым спеканием (скол компактов): а – 600 °С, б – 800 °С, в – 1000 °С.

2.5 Морфологические изменения при взаимодействии между частицами железа и алюминия

Для исследования физико-химических процессов, происходящих между отдельными частицами при электроискровом спекании в системах химически реагирующих металлов, была выбрана система $Fe-Al$. Было исследовано образование контактов между частицами железа и алюминия в условиях электроискрового спекания без приложения давления при 500–800 °С, а также проведено сравнение результатов компактирования методами электроискрового спекания и спекания в условиях горячего пресса [230].

Для приготовления смесей $Fe-40\text{ат.}\%Al$ использовали порошки карбонильного железа (99,9 %, Р-10, средний размер 4 мкм) и алюминия (99,9 %, ПАД-6, средний размер 6 мкм). Для удобства исследования изменений морфологии были выбраны порошки со сферическими частицами. Электроискровое спекание проводили с использованием *SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония)*. Использовали графитовые пуансоны и графитовые пресс-формы диаметром 10 и 20 мм. Стенки пресс-формы были защищены графитовой фольгой толщиной 200 мкм. Диски графитовой фольги были помещены между пуансонами и образцом. Измерение температуры в диапазоне 500–650 °С проводили термопарой *NSF600 (CHINO, Япония)*, помещенной в отверстие в стенке пресс-формы. В экспериментах с более высокими температурами спекания измерение температуры осуществляли при помощи пирометра. Образцы выдерживали при максимальной температуре в течение 3 мин.

Эксперименты по горячему прессованию/спеканию в условиях горячего пресса проводили на установке, разработанной в Институте автоматизации и электротехники СО РАН. В данной установке образец в пресс-форме нагревается излучением от внешних нагревателей. Горячее прессование/спекание в условиях горячего пресса проводили при 650 и 800 °С, время выдержки при максимальной температуре составляло 5 мин, диаметр образца 12 мм. Дополнительные 2 мин выдержки были добавлены для обеспечения равномерности нагрева пресс-формы. Температура измерялась пирометром, сфокусированным на стенке пресс-формы. Эксперименты проводили без приложения давления и при давлении 3 МПа.

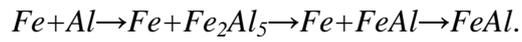
Скорость нагрева составляла 50 °С·мин⁻¹ в экспериментах по электроискровому спеканию и горячему прессованию/спеканию в условиях горячего пресса. В большинстве экспериментов порошок засыпался в пресс-форму без дополнительной подпрессовки. Свободная засыпка смеси порошков $Fe-40\text{ат.}\%Al$ имеет плотность 2 г·см⁻³ и относительную плотность 38 %. При использовании подпрессовки порошковой смеси начальная относительная плотность материала составляла 65 %. Порошки алюминия (для проведения сравнительного

анализа) спекали из свободной засыпки. Электроискровое спекание и эксперименты на установке горячего пресса проводили в вакууме.

Единственной нагрузкой на образец в процессе электроискрового спекания был вес пуансона. Для обеспечения электрического контакта между графитовыми дисками оснастки необходимо приложенное давление, и в использованной схеме (рисунок 2.8) оно было приложено к пресс-форме, а не к образцу. Для проведения сравнительных экспериментов проводили отжиг порошков в трубчатой печи при 600 °C в течение 30 мин в токе аргона. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра *D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия)* с использованием *Cu K α* излучения. Количественный анализ проводили по методу Ритвельда с использованием программы *PowderCell 2.4* [231]. Микроструктуру компактов исследовали при помощи растровой электронной микроскопии на приборах *Hitachi TM-1000 Tabletop* и *Hitachi-3400S Microscopes* (Япония). Для проведения элементного анализа использовали приставку для энергодисперсионной спектроскопии *NORAN Spectral System 7 (Thermo Fisher Scientific Inc., США)*. Селективное растворение алюминия из компактов с неполной степенью превращения металлических реагентов в интерметаллиды проводили 20%-м раствором *NaOH*. Открытую пористость определяли методом заполнения пор жидкостью. В качестве жидкости применяли этанол.

На начальной стадии взаимодействия частиц алюминия и железа наблюдается образование фазы тройного карбида *AlFe $_3$ C*. В работе Гао с соавторами [232] первой фазой, образующейся при взаимодействии железа и алюминия, являлась фаза *Fe $_2$ Al $_5$* . Рефлексы фазы *AlFe $_3$ C* присутствуют на рентгенограмме компакта, полученного электроискровым спеканием при 500 °C (рисунок 2.18 а). Небольшие количества данной фазы обнаруживаются и в компактах, полученных при более высоких температурах (рисунок 2.18 б-е). Из литературных данных известно, что образование карбидных фаз может быть следствием диффузии углерода графитовой фольги в спекаемый материал [210, 233]. В случае системы *Fe-Al*, исследованной в нашей работе, источником углерода является примесь в порошке карбонильного железа, поскольку продукт отжига смесей *Fe-40ат.%Al* в токе аргона также содержал фазу *AlFe $_3$ C* (рисунок 2.19). Загрязнение материала углеродом в процессе отжига в токе аргона было исключено.

Исследуя скол пористых компактов, можно проследить изменение морфологии межчастичных контактов в зависимости от температуры, начальной плотности и метода консолидации (рисунок 2.20). Было установлено, что при синтезе *FeAl* из порошков железа и алюминия смеси *Fe-40ат.%Al* в условиях электроискрового спекания и горячего прессования имеет место одна и та же последовательность химических превращений с ростом температуры спекания:



(2.7')

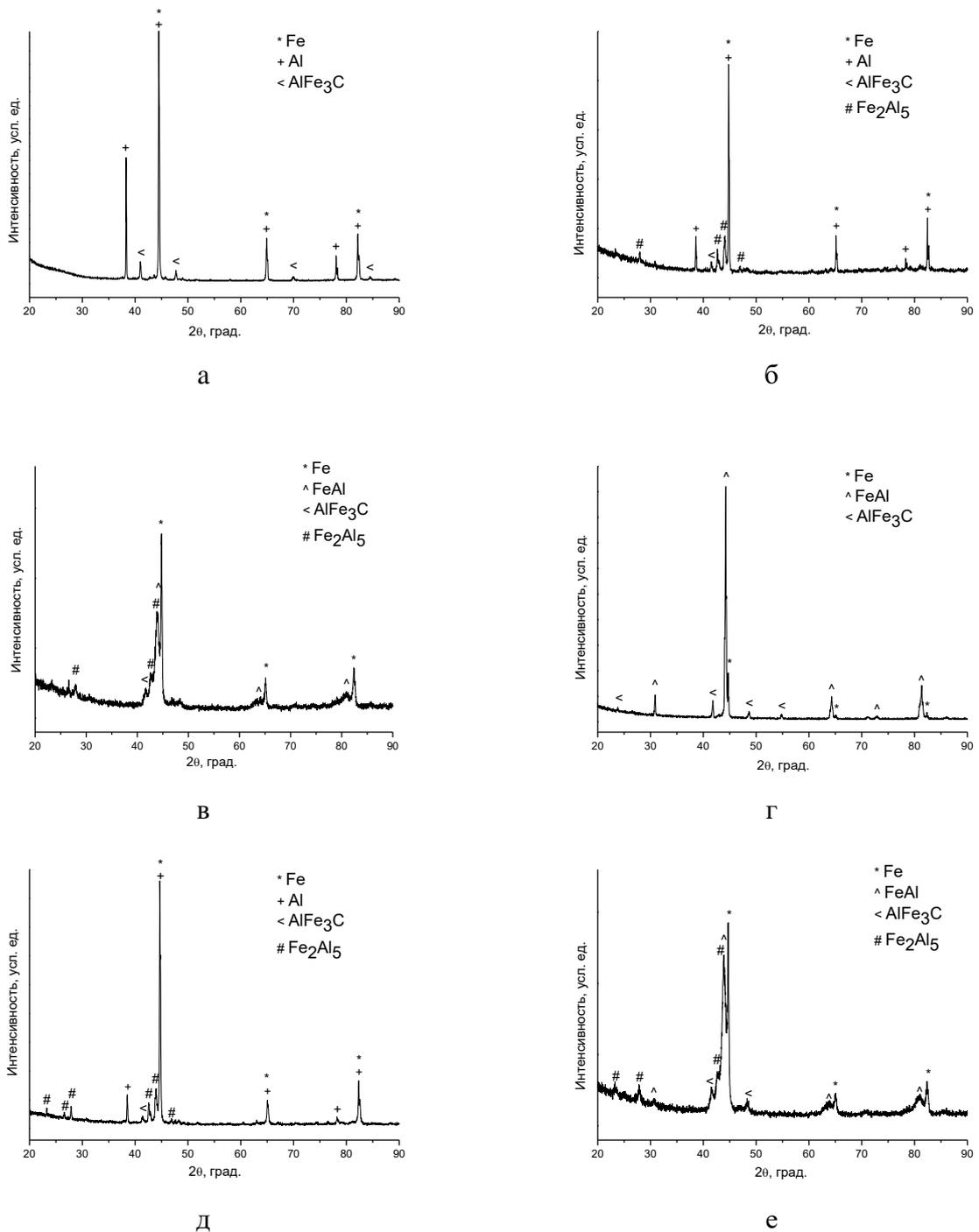


Рисунок 2.18 – Рентгенограммы компактов, полученных из смеси $Fe-40\text{ат.}\%Al$ в условиях электроискрового спекания без приложения давления (а – 500 °C, начальная плотность 65 %; б – 600 °C, начальная плотность 38 %; в – 600 °C, начальная плотность 65%; г – 650 °C, начальная плотность 38 %) и спекания в условиях горячего пресса/горячего прессования (д – 650 °C, без приложения давления, начальная плотность 38 %; е – 650 °C, 3 МПа, начальная плотность 38 %)

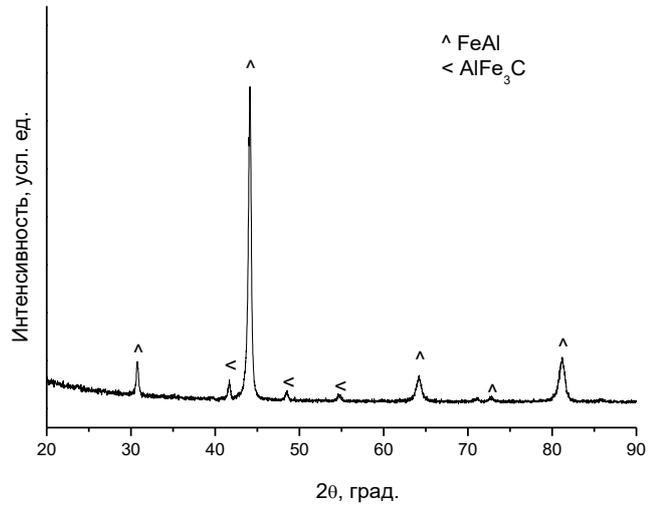
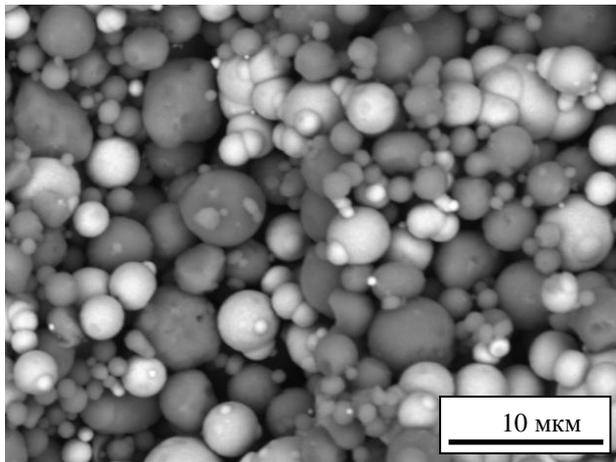
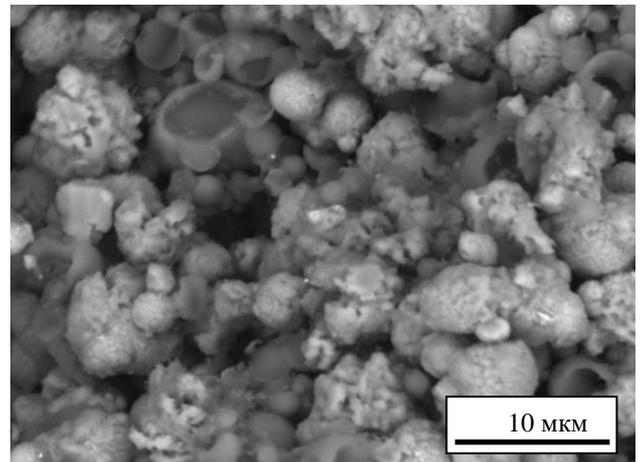


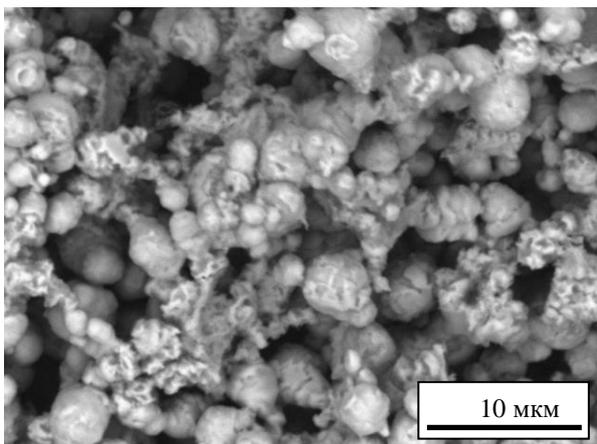
Рисунок 2.19 – Рентгенограмма компакта, полученного отжигом смеси порошков $Fe-40\text{ат.}\%Al$ в токе аргона при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин



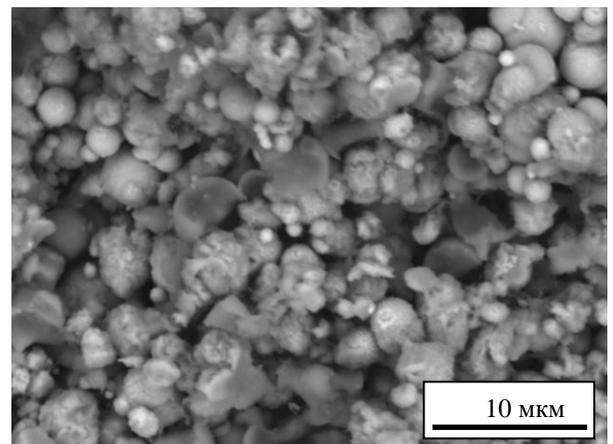
а



б



в



г

Рисунок 2.20 – Структура пористых компактов, полученных электроискровым спеканием и спеканием в условиях горячего пресса без приложения давления смеси $Fe-40\text{ат.}\%Al$ при начальной плотности 38 %: а – электроискровое спекание при $500\text{ }^\circ\text{C}$; б – электроискровое

спекание при 600 °С; в – электроискровое спекание при 650 °С; г – спекание в условиях горячего пресса при 650 °С.

Сферическая морфология частиц железа и алюминия сохраняется в компакте, полученном электроискровым спеканием при 500 °С (начальная плотность 65 %), как видно из рисунка 2.20 а. Интенсивные рефлексы алюминия и железа присутствуют на соответствующей рентгенограмме (рисунок 2.18 а). Исследования при помощи растровой электронной микроскопии не выявили свидетельств локального плавления, эрозии или выброса расплава в процессе электроискрового спекания.

При спекании алюминия (рисунок 2.21) и железа (рисунок 2.17 а) при начальных условиях свободной засыпки при 600 °С также не было обнаружено локального плавления материала на межчастичных контактах. Эти наблюдения согласуются с результатами моделирования, проведенного для спекания порошка карбонильного железа [76]. В компактах, спеченных при 600 и 650 °С, не представлялось возможным четко определить области перешейков между частицами из-за протекания химической реакции, а также близких размеров частиц исходных порошков и агрегатов кристаллитов продуктов взаимодействия (рисунок 2.20 б-в), в то время как это обычно легко сделать на однофазных пористых компактах.

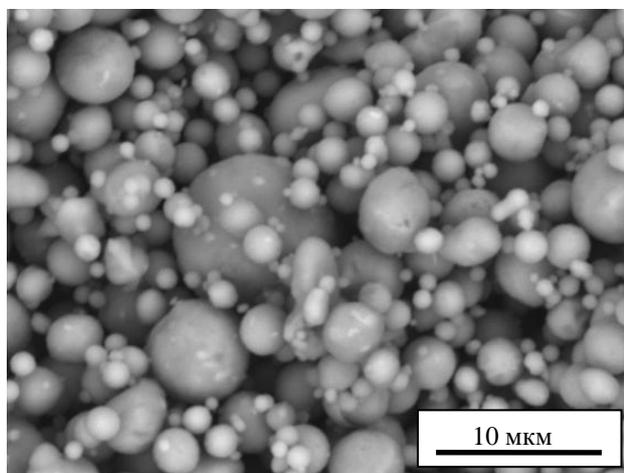


Рисунок 2.21 – Структура компакта, полученного электроискровым спеканием порошка алюминия при температуре 600 °С без приложения давления

Фаза Fe_2Al_5 образуется в компактах, спеченных методом электроискрового спекания при 600 °С из порошков в состоянии свободной засыпки, при этом присутствуют и исходные реагенты (рисунок 2.18 б). Более высокая начальная плотность смеси $Fe-40\text{ат.}\%Al$ приводит к более высоким степеням превращения при спекании (рисунок 2.18 в). Это может быть связано с

увеличением числа центров инициирования реакции. Приложение даже малого давления приводит к увеличению степени превращения (рисунок 2.18 д-е), что было показано в экспериментах по горячему прессованию.

Интересным результатом было наблюдение алюминиевых частиц с морфологией скорлупы в компактах, полученных обоими методами консолидации, и находящимися на начальных стадиях развития реакции (рисунок 2.18 б, д; рисунок 2.20 б, г). Наблюдаемая морфология частиц не является следствием операций приготовления образца для растровой электронной микроскопии. Края частиц с морфологией скорлупы не имеют специфической ориентации относительно плоскости наблюдения. Данные структуры также не имеют специфической ориентации относительно направления электрического тока, и были обнаружены на торцах компактов (рисунок 2.22). Торцы образцов исследовались без дополнительных операций приготовления и не содержали остатков графитовой фольги.

Детали строения частиц с морфологией скорлупы видны из рисунка 2.23 а. Карты распределения элементов (рисунок 2.23 б) подтверждают то, что наблюдаемые частицы соответствуют непрореагировавшему алюминию.

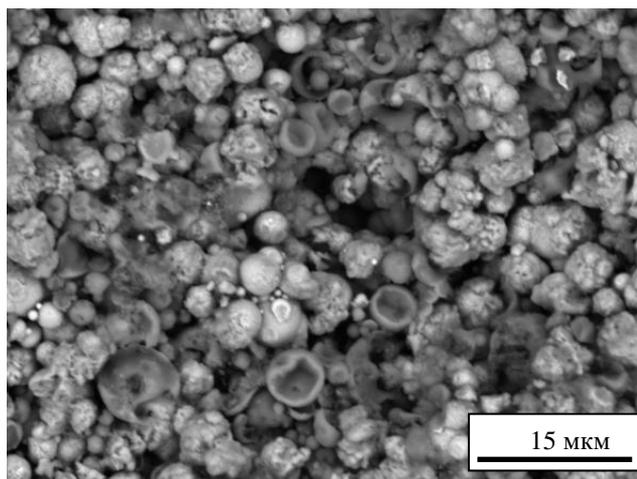


Рисунок 2.22 – Микрофотография торца компакта, спеченного при температуре 600 °С электроискровым спеканием без приложения давления из смеси порошков $Fe-40\text{ат.}\%Al$, начальная плотность 38 %

В работе Руфино с соавторами [234] часть сферических частиц алюминия приобретала углубления после нагрева порошка до 700 °С. Объяснение наблюдаемому эффекту – усадка при затвердевании расплава. В наших экспериментах плавление алюминия привело бы к быстрому взаимодействию с железом. Механическая целостность исходных межчастичных контактов в компактах, полученных спеканием без приложения давления, не сохраняется. Поэтому, можно заключить, что частицы приобретают форму скорлупы из-за быстрой преимущественной

диффузии алюминия в железо – эффекта Киркендалла – в данной системе и потери целостности контакта. Поскольку частицы с данной морфологией наблюдались в компактах, полученных обоими методами компактирования, возникновение частиц алюминия данной морфологии не связано с протеканием электрического тока через компакт.

С использованием данных работы [235], в которой была определена толщина слоя продукта между железной и алюминиевой пластинами при электроискровом спекании при 600 °С и 5 МПа, произведен расчет толщины слоя алюминия, который будет «поглощен» при реакции в этих условиях. Для выдержки, равной 3 мин, толщина слоя алюминия, израсходованного в планарной конфигурации реагентов, составляет 13 мкм. Таким образом, частицы алюминия, использованные в данной работе, были бы полностью израсходованы в данных условиях. Следует принимать во внимание, что в работе [235] диффузионный поток осуществлялся только в одном направлении (перпендикулярно границе раздела между пластинами). В наших экспериментах алюминий диффундирует в различных направлениях (в трехмерном пространстве). Кроме того, потеря механической целостности контакта прерывает диффузионный поток. Обработка раствором *NaOH* позволила выявить еще один вариант эволюции контакта. Ядра частиц с оболочками из Fe_2Al_5 (рисунок 2.23 в) представляют собой непрореагировавший алюминий, и могут быть растворены в щелочном растворе с образованием полых частиц. Данная морфология возможна в случае контакта частицы алюминия с несколькими частицами железа.

Рассчитанное из рентгеновских данных значение содержания железа в компакте, полученном электроискровым спеканием при 650 °С без приложения давления, составляет 5 об. % (рисунок 2.18 г), а основной фазой является алюминид железа $FeAl$. Открытая пористость данного материала составляет 42 %. Пористая структура компакта (рисунок 2.20 в) имеет сходства со структурой пористого железа, полученного при температуре 1000 °С, в которой лишь в малой степени различима морфология исходных частиц (рисунок 2.17 в). Вследствие протекания химического взаимодействия в случае спекания смеси $Fe-Al$ сферическая морфология частиц железа исчезает при более низких температурах по сравнению со спеканием чистого железа (без добавления алюминия).

После электроискрового спекания и спекания в условиях горячего пресса без приложения давления при 800 °С компакты представляют собой алюминид железа $FeAl$ с примесью тройного карбида, при этом свободное железо отсутствует (рисунок 2.24). Открытая пористость данных материалов составляет 41–45 %. Таким образом, реакционное спекание представляется перспективным для получения пористых интерметаллидов системы $Fe-Al$ из смесей порошков железа и алюминия. Материалы $FeAl$ и Fe_3Al применяются для изготовления высокотемпературных газовых фильтров, а также фильтров для жидкостей, содержащих

коррозионно-активные компоненты. В технологиях газификации угля фильтры из алюминидов железа применяются для фильтрации серосодержащих газов.

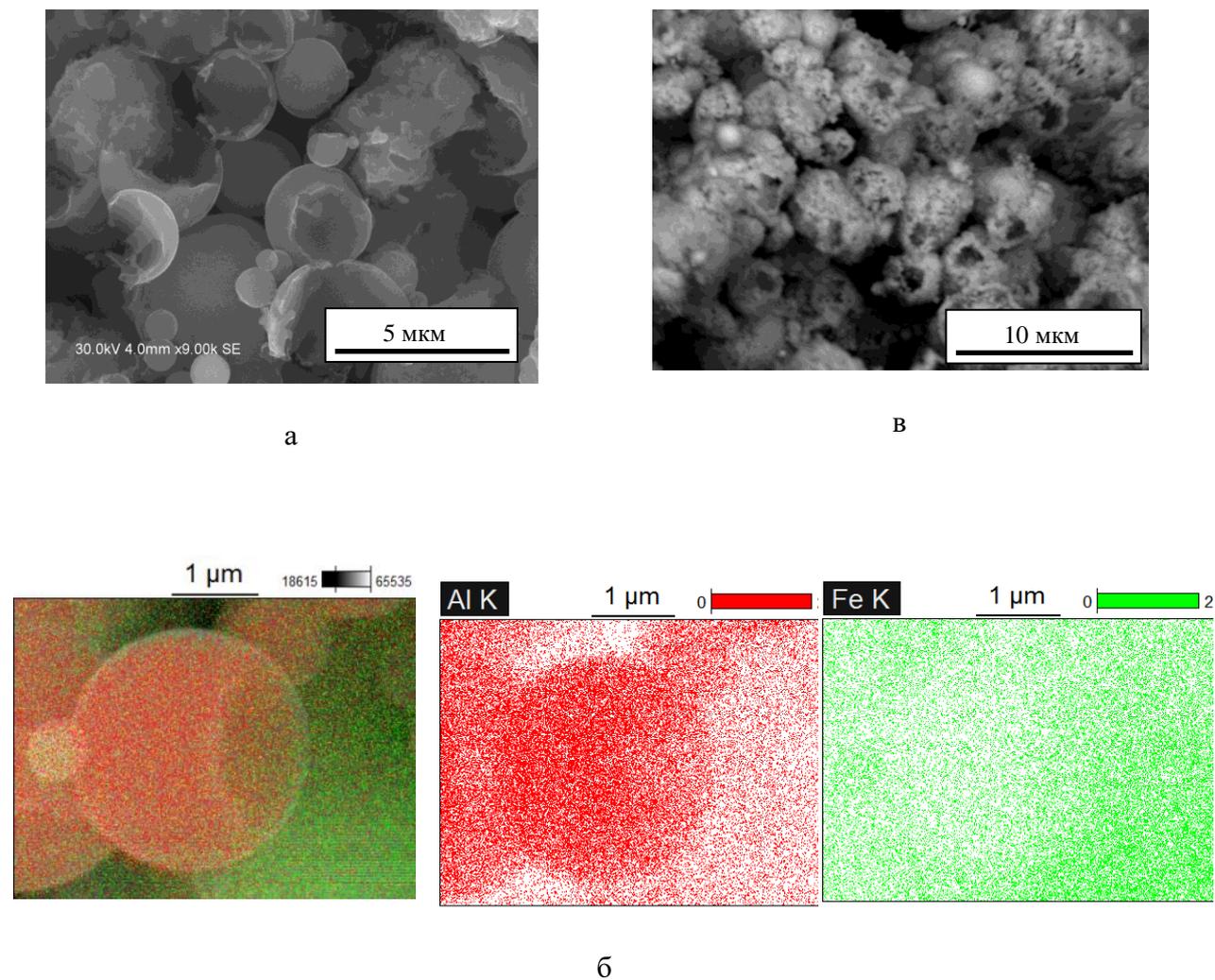


Рисунок 2.23 – Частицы с морфологией скорлупы в компакте, полученном электроискровым спеканием при 600 °С без приложения давления, начальная плотность 38 % (а), результаты элементного анализа – карты распределения алюминия и железа (б) и пористая структура, полученная после растворения остаточного (непрореагировавшего) алюминия в растворе $NaOH$ (в)

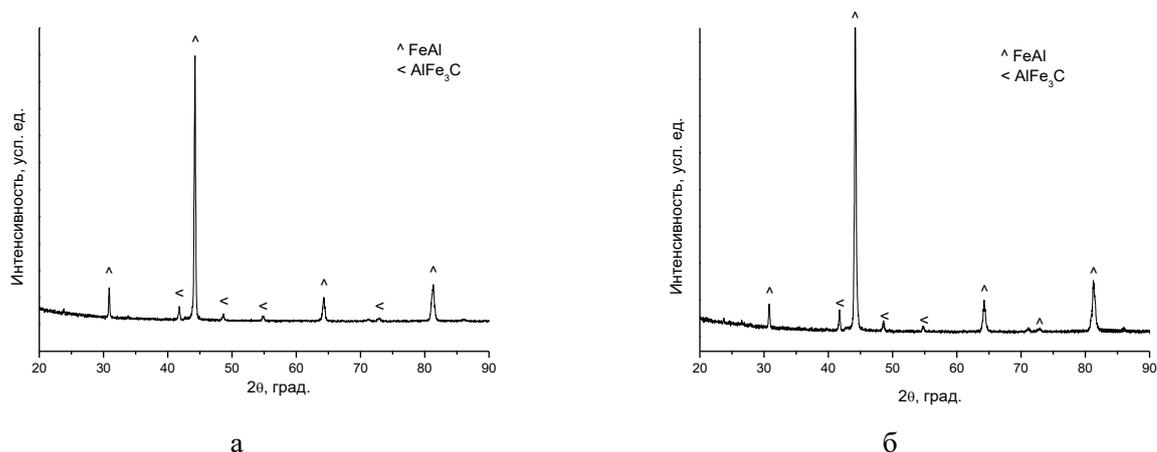


Рисунок 2.24 – Рентгенограммы компактов, полученных из смеси порошков $Fe-40\text{ат.}\%Al$ электроискровым спеканием (а) и спеканием в условиях горячего пресса (б) при $800\text{ }^{\circ}C$

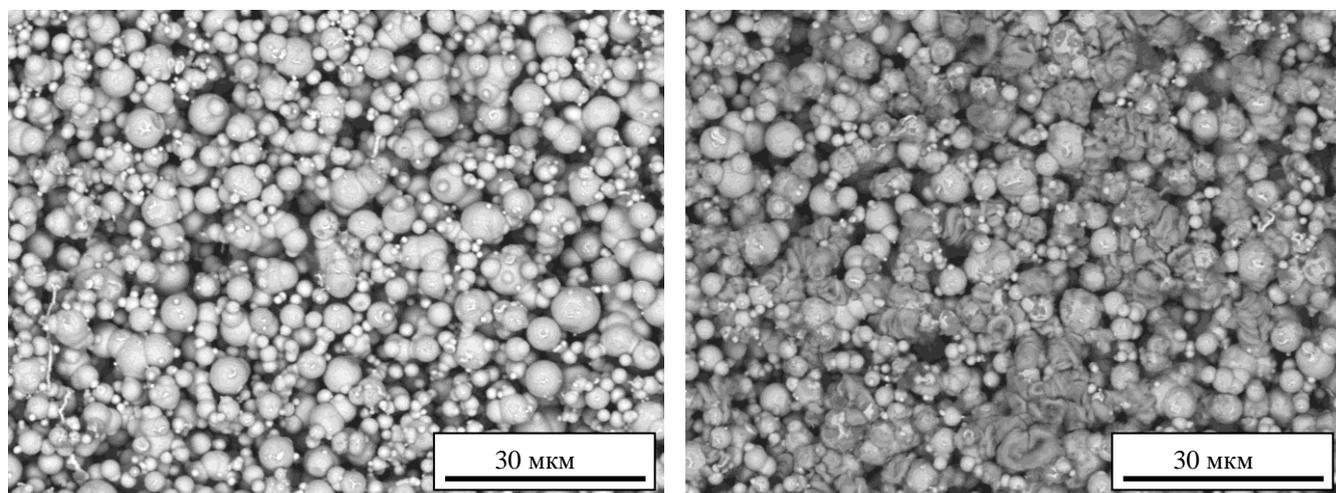
2.6 Образование структурных неоднородностей при электроискровом спекании металлических материалов без приложения давления

Для обеспечения однородности структуры получаемого пористого материала или синтеза градиентных структур электроискровым спеканием при малом давлении или без приложения давления необходимо выявить условия возникновения структурных неоднородностей. Одна из причин их возникновения – появление областей с более высокой температурой на границе компакт/фольга в случае наличия зазора на определенном участке, приводящего к увеличению электросопротивления. Зазоры могут появиться при отклонении формы диска фольги от идеально плоской. На примере спекания железа в контакте с медной фольгой и спекания смесей $Fe-40\text{ат.}\%Al$ нами исследованы морфологические особенности материала в областях, структурно отличающихся от основного объема спекенного компакта.

В случае спекания пористого железа в контакте с медной фольгой в областях компакта, находившихся вблизи геометрических дефектов фольги (на периферии компакта), наблюдались участки, с измененной структурой, в то время как измеряемая температура спекания составляла $600\text{ }^{\circ}C$. Общий вид компакта представлен на рисунке 2.25. Периферия компакта выглядит более темной по сравнению с центральной частью компакта, а структура данных областей отличается от структуры центральной части наличием участков, претерпевших плавление (рисунок 2.26).



Рисунок 2.25 – Общий вид компакта, спеченного из порошка железа в контакте с медной фольгой при температуре 600 °С. Периферия компакта выглядит более темной



а

б

Рисунок 2.26 – Структура компакта, полученного из порошка железа электроискровым спеканием без приложения давления в контакте с медной фольгой при температуре 600 °С: а – центральная часть, б – периферийная часть компакта.

На примере спекания смеси порошков железа и алюминия $Fe-40\text{ат.}\%Al$ показано, что в случае реагирующих смесей такие высокотемпературные области характеризуются более высокой степенью химического превращения. На рисунке 2.27 показан общий вид компакта, спеченного из смеси порошков $Fe-40\text{ат.}\%Al$ при температуре 650 °С без приложения давления, на поверхности которого по цвету можно отличить область с более высокой степенью химического превращения. Данная область сформировалась из-за наличия зазора на границе компакт/графитовая фольга. Более высокая степень превращения в указанной области подтверждается данными рентгенофазового анализа и микроструктурных исследований (рисунок 2.28).

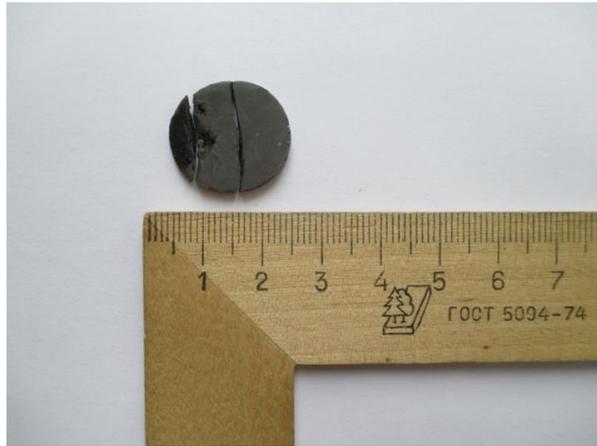


Рисунок 2.27 – Общий вид компакта, спеченного из смеси порошков $Fe-40\text{ат.}\%Al$ при температуре $650\text{ }^{\circ}C$ без приложения давления (слева – область, подвергавшаяся воздействию более высокой температуры и образовавшаяся из-за наличия зазора между графитовой фольгой и образцом)

Ранее в работах американских авторов [236–237] компакты с градиентом структуры были получены за счет смещения положения образца по вертикальной оси относительно пресс-формы в экспериментах по электроискровому спеканию с двумя пуансонами под давлением. В данной работе впервые проведены исследования образования градиентного материала при электроискровом спекании без верхнего пуансона. С использованием сборки, представленной на рисунке 2.8, из которой был удален верхний пуансон, были проведены эксперименты по получению материала с градиентом фазового состава и структуры.

На рисунке 2.29 показана структура компакта, полученного из смеси порошков $Fe-40\text{ат.}\%Al$ электроискровым спеканием без верхнего пуансона при температуре $650\text{ }^{\circ}C$ в течение 3 мин. Нижняя часть компакта состоит из интерметаллида $FeAl$ (рисунок 2.29 б, г). В верхней части компакта, не находившейся в контакте с пуансоном, степень превращения существенно меньше (рисунок 2.29 а, в). Из-за отсутствия верхнего пуансона по высоте образца существовал градиент температуры, поэтому, как и следовало ожидать, в материале этой части присутствует непрореагировавшее железо. Необходимо отметить особенность фазового состава верхней части компакта. Образование фазы $FeAl$ в верхней части компакта и отсутствие остаточного алюминия показывает, что температура данной области была не ниже $600\text{ }^{\circ}C$. При этом на рентгенограмме, снятой с верхнего торца, отсутствуют рефлексы тройного карбида $AlFe_3C$, в то время как его присутствие обнаруживается в компактах, полученных электроискровым спеканием в симметричной сборке при температурах $500-650\text{ }^{\circ}C$ (рисунок 2.18 а-г).

Как было отмечено выше, образование тройного карбида не связано с углеродом графитовой фольги, контактирующей с образцом. Тройной карбид наблюдался в компактах, в которых еще присутствовал непрорегировавший алюминий. Можно предположить, что поскольку концентрация углерода в частицах железа выше на поверхности частиц, чем в объеме [238], то для образования заметного на рентгенограммах количества фазы $AlFe_3C$ необходимо инициирование взаимодействия в большом числе точек (на контактах между частицами алюминия и железа) при малых временах выдержки или длительный отжиг смеси.

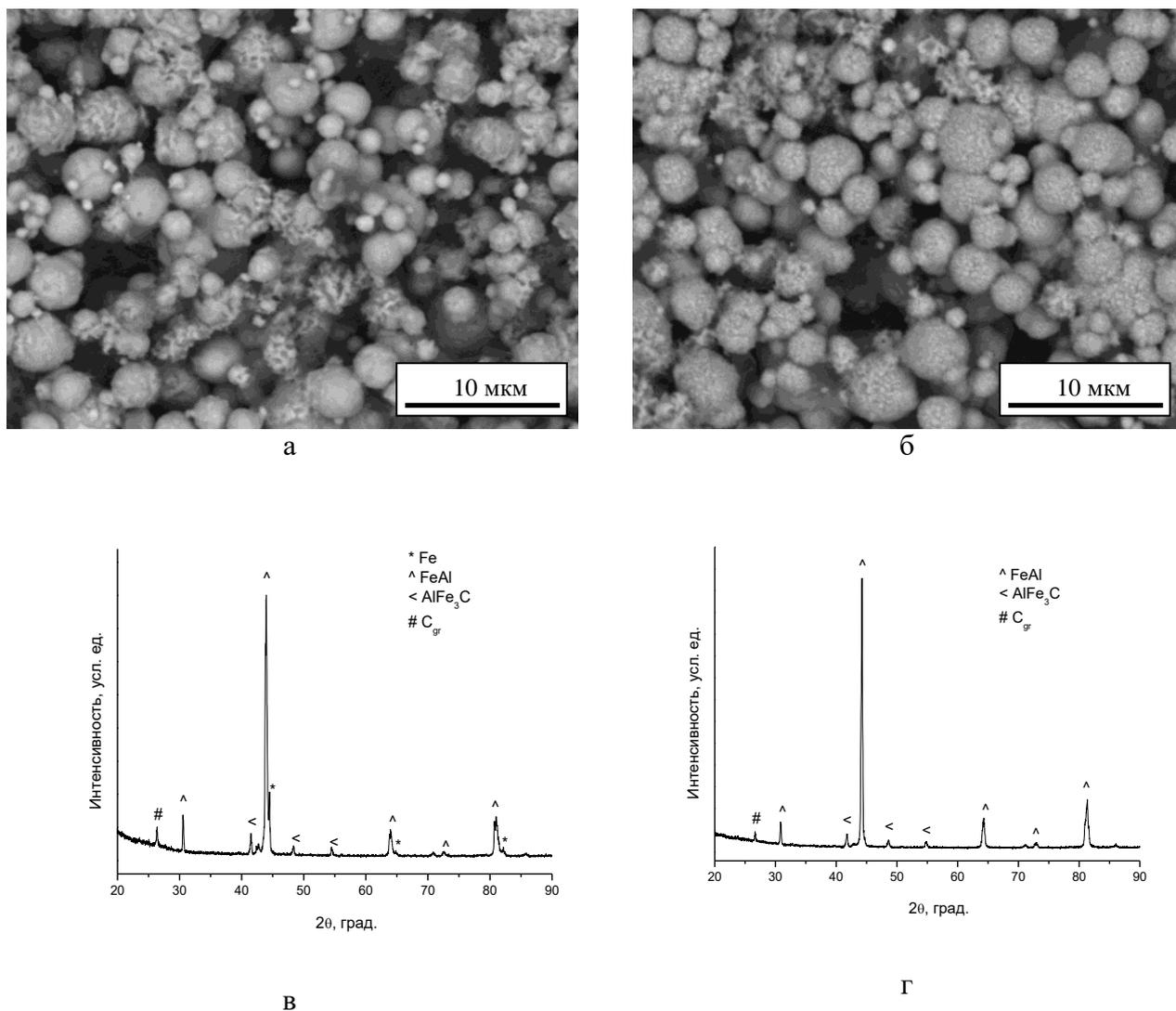
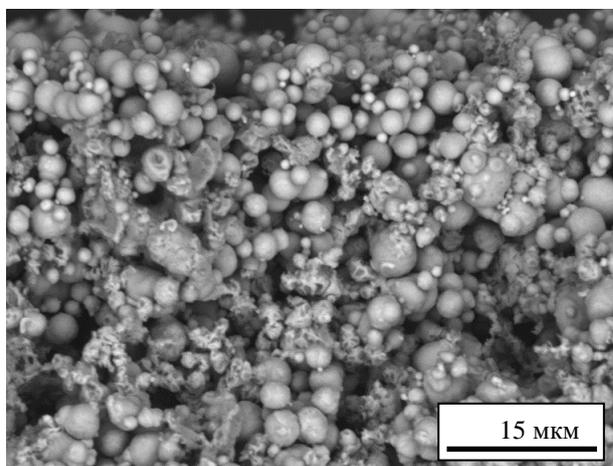
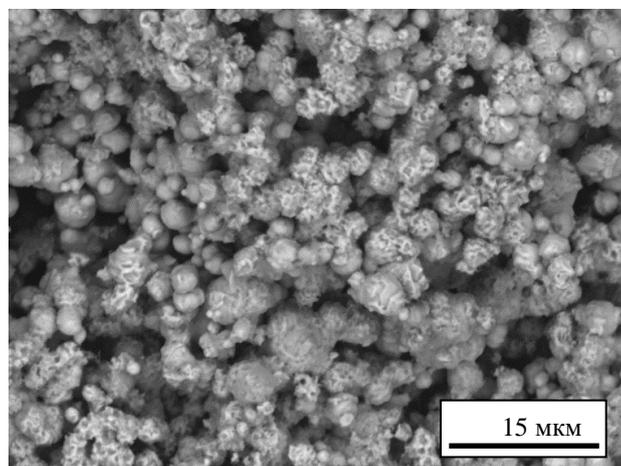


Рисунок 2.28 – Микрофотографии торцевой поверхности компакта, полученного электроискровым спеканием из смеси порошков $Fe-40\text{ат.}\%Al$ при $650\text{ }^{\circ}C$ без приложения давления (а-б) и рентгенограммы с торцевой поверхности (в-г): а, в – основной объем материала; б, г – область более высокой температуры, образовавшаяся из-за наличия зазора между графитовой фольгой и образцом.

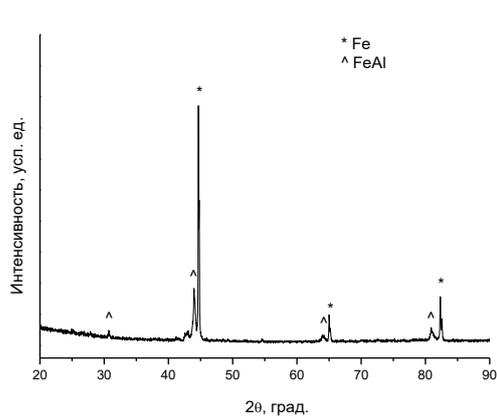
В отсутствие верхнего пуансона перераспределение электрического тока приводит к тому, что плотность тока в верхней части компакта оказывается меньше по сравнению с нижней частью компакта. Следовательно, можно заключить, что протекание электрического тока через компакт увеличивает число центров инициирования взаимодействия между частицами алюминия и железа.



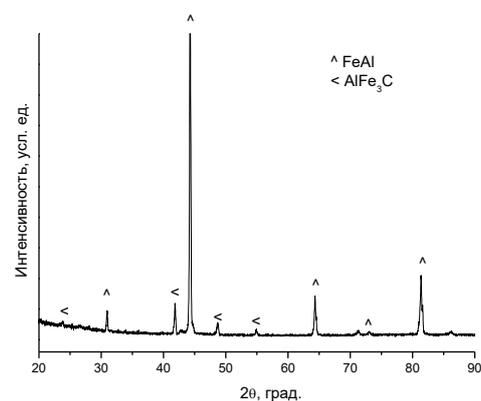
а



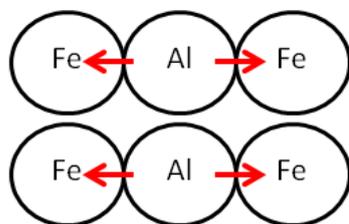
б



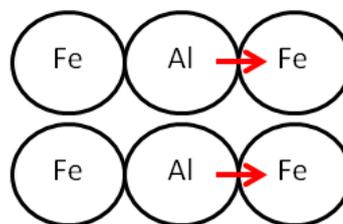
в



г



нижняя часть компакта,
высокая плотность тока



верхняя часть компакта,
низкая плотность тока

д

Рисунок 2.29 – Структура компакта, полученного из смеси порошков $Fe-40\text{ат.}\%Al$ электроискровым спеканием без верхнего пуансона при температуре $650\text{ }^{\circ}C$ (а – верхняя часть

компакта, не находившаяся в контакте с пуансоном, б – нижняя часть компакта (вблизи контакта с нижним пуансоном)), соответствующие рентгенограммы (в-г) и схема взаимодействия между частицами железа и алюминия для различных плотностей тока (д)

Малая плотность тока или его отсутствие в верхней части компакта приводит к образованию меньшего числа центров инициирования взаимодействия. Схематично взаимодействие между частицами железа и алюминия для верхней и нижней областей компакта представлено на рисунке 2.29 д в условиях различных плотностей тока. В случае большей плотности тока для стадии полного реагирования алюминия, но до полной гомогенизации образца до монофазного $FeAl$ (при малом времени выдержки образца при максимальной температуре), доля приповерхностных слоев, участвующих во взаимодействии, выше.

Электроискровое спекание при малом давлении или без приложенного давления позволяет обнаружить физико-химические эффекты в материалах, происходящие при протекании импульсов электрического тока через компакт, и выявить механизмы соответствующих структурных изменений. С практической точки зрения данные о закономерностях формирования структуры при электроискровом спекании при малом давлении или без приложенного давления актуальны для создания пористых материалов с контролируемыми характеристиками. В ряде работ «свободное» электроискровое спекание (при отсутствии контакта образца с верхним пуансоном) предлагается использовать как метод термообработки, в котором могут быть реализованы высокие скорости нагрева [239–240].

2.6 Выводы по главе 2

1. Исследования межчастичного пространства в компактах во время электроискрового спекания при помощи метода *in situ* атомно-эмиссионной спектроскопии указывают на отсутствие перехода вещества в плазменное состояние.

2. На примере спекания частично окисленных порошков никеля и меди показано, что в условиях, обычно используемых для компактирования металлических порошков методом электроискрового спекания, удаление оксидных пленок с поверхности частиц не связано с непосредственным действием электрического тока, а происходит за счет восстановления оксидов углеродом при контакте спекаемого материала с графитовой фольгой или элементами графитовой оснастки.

3. Впервые на основании данных рентгеновской дифрактометрии показана возможность уменьшения среднего размера кристаллитов в пористых компактах, полученных электроискровым спеканием, относительно порошкового состояния материала на примере

спекания порошка меди. Уменьшение размера кристаллитов обусловлено локальным плавлением областей материала и быстрым охлаждением, а также образованием нанокристаллитов меди при восстановлении поверхностного оксида в присутствии графитовой фольги в контакте со спекаемым материалом.

4. На примере электроискрового спекания смесей порошков железа и алюминия показано, что морфологические изменения, наблюдаемые в смесях порошков химически реагирующих металлов при отсутствии локального плавления межчастичных контактов, необходимо интерпретировать с учетом особенностей пространственного развития химических реакций в смеси, наблюдаемых без приложения электрического тока.

5. Установлена природа микроструктурных неоднородностей компактов из проводящих материалов, полученных электроискровым спеканием. При возникновении зазора между фольгой, используемой для защиты пуансонов, и металлическим компактом в условиях спекания без приложения давления, в спеченном материале образуются области повышенной температуры. Соответствующий им материал морфологически отличается от основного объема компакта и может включать зоны, претерпевшие плавление, а также зоны с большей степенью химического превращения по сравнению с объемом компакта. Уменьшить вероятность образования указанных неоднородностей можно путем исключения зазоров между фольгой и компактом.

ГЛАВА 3

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В
ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ И ДЕТОНАЦИОННОГО
НАПЫЛЕНИЯ, СОПРЯЖЕННЫХ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ**

В данной главе представлены результаты исследований образования керамических композитов B_4C-TiB_2 реакционным электроискровым спеканием, композитов Ti_3SiC_2-Cu , электроискровое спекание которых сопровождается межфазным взаимодействием, а также закономерности формирования фазового состава и микроструктуры детонационных покрытий, получаемых при напылении титана, никеля, Ti_3Al , $TiAl$, TiO_2 , а также композитов Ti_3SiC_2-Cu , $Ti-TiC_x$ и «никель-аморфный углерод».

**3.1 Формирование композиционных материалов при электроискровом спекании,
сопряжённом с химическими реакциями****3.1.1 Синтез и компактирование композитов B_4C-TiB_2 из смесей порошков $Ti-B-C$ для
получения материалов с повышенной трещиностойкостью**

Для исследования возможностей получения композиционных материалов с контролируемым фазовым составом и микроструктурой в условиях реакционного электроискрового спекания была выбрана система карбид бора-диборид титана B_4C-TiB_2 . Карбид бора B_4C представляет собой материал, отличающийся высокой твердостью, химической стойкостью и малым удельным весом и использующийся для получения износостойких материалов и бронекерамики. Хрупкость, присущая карбиду бора, и низкая спекаемость материала делают необходимым создание композитов на его основе с добавками других фаз для улучшения спекаемости и механических свойств [241–244]. Добавки позволяют снизить температуру спекания по сравнению с температурой, необходимой для спекания монофазного карбида бора, и увеличить трещиностойкость материала.

Диборид титана представляет собой перспективный материал для создания композитов с карбидом бора [245–249] для увеличения трещиностойкости и контроля процессов роста зерна карбида бора при спекании [245]. Простое добавление порошка диборида титана к порошку карбида бора создает композиции, спекание которых затруднено [243, 250]. Так, горячее прессование карбида бора с 20 об. % диборида титана при 1900 °С позволяет получить материал, относительная плотность которого составляет только 80 % [250]. Аналогично,

традиционное спекание карбида бора с добавкой 5 масс. % диборида титана при температуре 2375 °C позволяет получить материал с относительной плотностью 82 % [243]. В работе [245] было показано, что спекаемость композиций B_4C-TiB_2 при традиционном спекании может быть повышена при введении добавок железа. Роль железа заключается в образовании жидкой фазы при спекании. Недостатком данного способа повышения относительной плотности материала является рост зерна в присутствии жидкой фазы и уменьшение механической прочности композита.

В работе [251] экспериментально показана перспективность получения композитов B_4C-TiB_2 с использованием *in situ* синтеза диборида титана в матрице карбида бора. Для этого к порошку карбида бора добавляли диоксид титана TiO_2 и углерод. Плотности компактов, полученных реакционным спеканием, оказались выше плотностей компактов, полученных из смесей диборида титана и карбида бора. Возможность получения более высоких относительных плотностей при совмещении компактирования и *in situ* синтеза была также показана на примере получения диборида гафния путем сравнения результатов спекания порошка HfB_2 и реакционного спекания смеси порошков гафния и бора [127].

Нами исследовано образование керамических композитов B_4C-TiB_2 реакционным электроискровым спеканием порошковых смесей титана, бора и углерода. Состав смеси реагентов соответствовал двухфазному композиту $B_4C-23\text{об.}\%TiB_2$ при полном превращении [252–253]. Выбранный состав соответствует эвтектике в системе B_4C-TiB_2 [254], и поэтому имеет потенциал для достижения высокой трещиностойкости [255].

Для приготовления смесей использовали порошок титана (99,5 %, -325 меш, *Alfa Aesar*), аморфного бора с размером частиц менее 1 мкм (95–97 %, *Fluka, Sigma-Aldrich*) и аморфного углерода (99,99 %, 42 нм, *Alfa Aesar*). Количество бора для образования карбида бора рассчитывали для стехиометрии $B_{4,5}C$ (состав, соответствующий конгруэнтному плавлению [256]). Для перемешивания и взаимного диспергирования компонентов использовали механическую обработку смеси порошков в вибрационной мельнице. Компактированию подвергались смеси после механической обработки в мельнице *SPEX 8000 (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ)* с барабаном и шаром из карбида вольфрама. Масса загрузки порошковой смеси в барабан составляла 5 г. Время обработки составляло 4, 8 и 16 ч. Порошковые смеси подвергались холодному прессованию при 10 МПа. Электроискровое спекание проводили на установке *SPS 1050 Dr. Sinter (Sumitomo Coal Mining Co., Япония)*. Нагрев до температуры 600 °C проводили со скоростью 200 °C·мин⁻¹, затем нагрев осуществлялся со скоростью 100 или 200 °C·мин⁻¹ до максимальной температуры (1000–1700 °C). Время выдержки при максимальной температуре составляло 2–5 мин. Для спекания использовали графитовую пресс-форму и графитовые пуансоны. Для предотвращения прилипания спеченного компакта к пуансонам

использовали графитовую фольгу. Фольгой закрывали внутреннюю поверхность пресс-формы, а диски из фольги помещали между пуансоном и образцом. Давление в процессе спекания составляло 50 и 100 МПа. Для контроля температуры использовали оптический пирометр, сфокусированный на отверстие в стенке пресс-формы. Плотность спеченных материалов определяли с использованием результатов взвешивания в дистиллированной воде. Рентгенофазовый анализ порошков и спеченных материалов проводили на дифрактометре XDS 2000 с $Cu\ K\alpha$ излучением (*Scintag Inc.*, США). Растровую электронную микроскопию проводили при помощи микроскопа *FEI XL30-SFEG* (США) в режиме вторичных электронов. Твердость спеченных материалов во Виккерсу определяли при помощи прибора *Wilson Tukon* (*American Chain & Cable Company Inc.*, США) с алмазным индентором. Трещиностойкость материала определяли по формуле Анстиса [257]:

$$K_{IC} = \xi_R \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (3.1)$$

где ξ_R – константа, равная 0.016, E – модуль упругости, H – твердость, P – нагрузка при индентировании, c – полная длина трещины. Модуль упругости композита рассчитывали по правилу смесей (модель Войта – модель изо-деформаций [258]). Для расчетов использовали значения модуля упругости B_4C и TiB_2 , равные 465 ГПа [241] и 565 ГПа [259], соответственно. Трещиностойкость определяли для образцов с малой остаточной пористостью.

Рентгенограммы порошков $Ti-B-C$, подвергнутых механической обработке в мельнице в течение 4, 8 и 16 ч, показаны на рисунке 3.1. Рефлексы в области углов $2\theta=17-21^\circ$ обусловлены присутствием небольшого количества кристаллического бора в исходном порошке бора. Присутствие рефлексов карбида вольфрама WC объясняется загрязнением порошка материалом барабана и шара мельницы. Количество карбида вольфрама увеличивается с увеличением времени механической обработки. На рентгенограмме образца, механически обработанного в течение 16 ч, наблюдаются рефлексы B_2O_3 . Как следует из данных рентгенофазового анализа, ни карбид бора, ни диборид титана не образуются при механической обработке порошков. Полученные данные согласуются с результатами работы Рамоса с соавторами [260], в которой было установлено, что обработка порошковой смеси бора и углерода в мельнице *Fritsch P-5* не позволяет синтезировать карбид бора; фаза образуется только при последующем отжиге. Возможность экзотермической реакции во время механической обработки порошков может быть определена из расчета адиабатической температуры, как и в случае традиционного СВС в порошковых смесях [261]. Если реакция не идет в самоподдерживающемся режиме без дополнительного подогрева, мала вероятность развития реакции в режиме горения и при механической обработке порошков. Известно, что благодаря высокой энтальпии образования из элементов ($\Delta H_{298\text{ TiB}_2}^0 = 342,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [262]), реакция



протекает в режиме СВС [263]. Энтальпия образования B_4C существенно меньше ($\Delta H^0_{298 B_4C} = 71,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [262]) и карбид бора не удается синтезировать по реакции



в режиме СВС. В смесях порошков $Ti-B-C$ для синтеза композитов B_4C-TiB_2 , богатых диборидом титана, возможен СВС [264]. Для состава, использованного в данной работе, термодинамический анализ показывает, что для осуществления СВС необходим нагрев исходной смеси реагентов до 1200 К [265]. По данным работы [266] температура шаров в мельнице *SPEX* не превышает 100 °С при условии отсутствия экзотермических реакций в обрабатываемом порошке. Морфология агрегатов $Ti-B-C$, образующихся при обработке порошков в мельнице, показана на рисунке 3.2. С увеличением времени механической обработки агрегаты становятся более крупными, то есть перемешивание компонентов сопровождается пластической деформацией титана. Таким образом, при механической обработке смеси порошков $Ti-B-C$ химическое взаимодействие между титаном и бором, а также между бором и углеродом не происходит в какой-либо существенной степени, а образования фаз следует ожидать при последующем спекании.

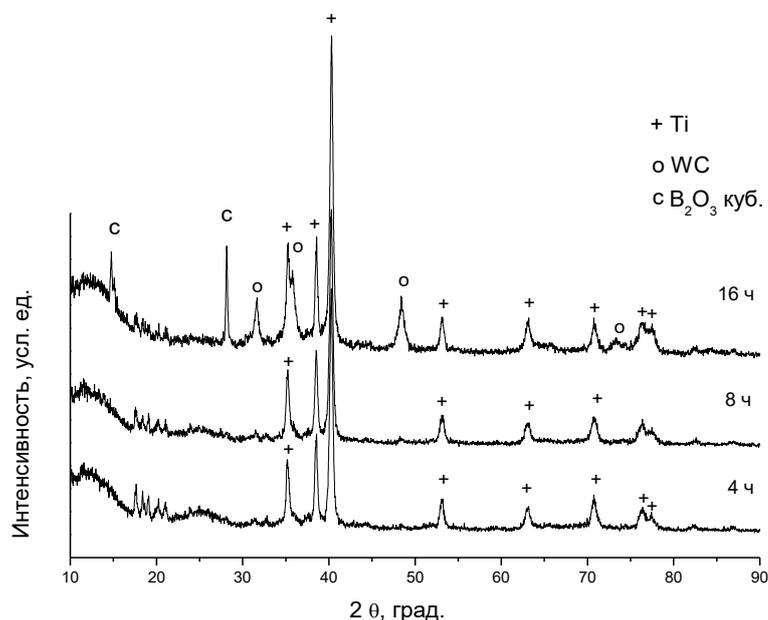


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы порошковых смесей $Ti-B-C$ после обработки в мельнице в течение 4, 8 и 16 ч

Из рентгенограммы компакта, спеченного из смеси порошков при 1000 °С (время обработки в мельнице 4 ч), представленной рисунке 3.3 а, видно, что фазы карбида бора и

диборида титана образуются одновременно. На рентгенограмме присутствуют рефлексы непрореагировавшего титана. Рефлексы, отмеченные знаком «?», не удалось отнести к известным фазам в системе $Ti-B-C$. Реакция образования диборида титана не происходит в режиме горения, и протекает постепенно, поскольку бор и углерод, введенные для формирования фазы карбида бора играют роль разбавителя смеси $Ti+2B$. Компактный материал имеет рыхлую пористую структуру (рисунок 3.4 а). После спекания при $1200\text{ }^{\circ}C$ синтез оказывается завершенным (рисунок 3.3 б), но эффективного уплотнения не достигается: материал имеет относительную плотность, равную 84 % (рисунок 3.4 б).

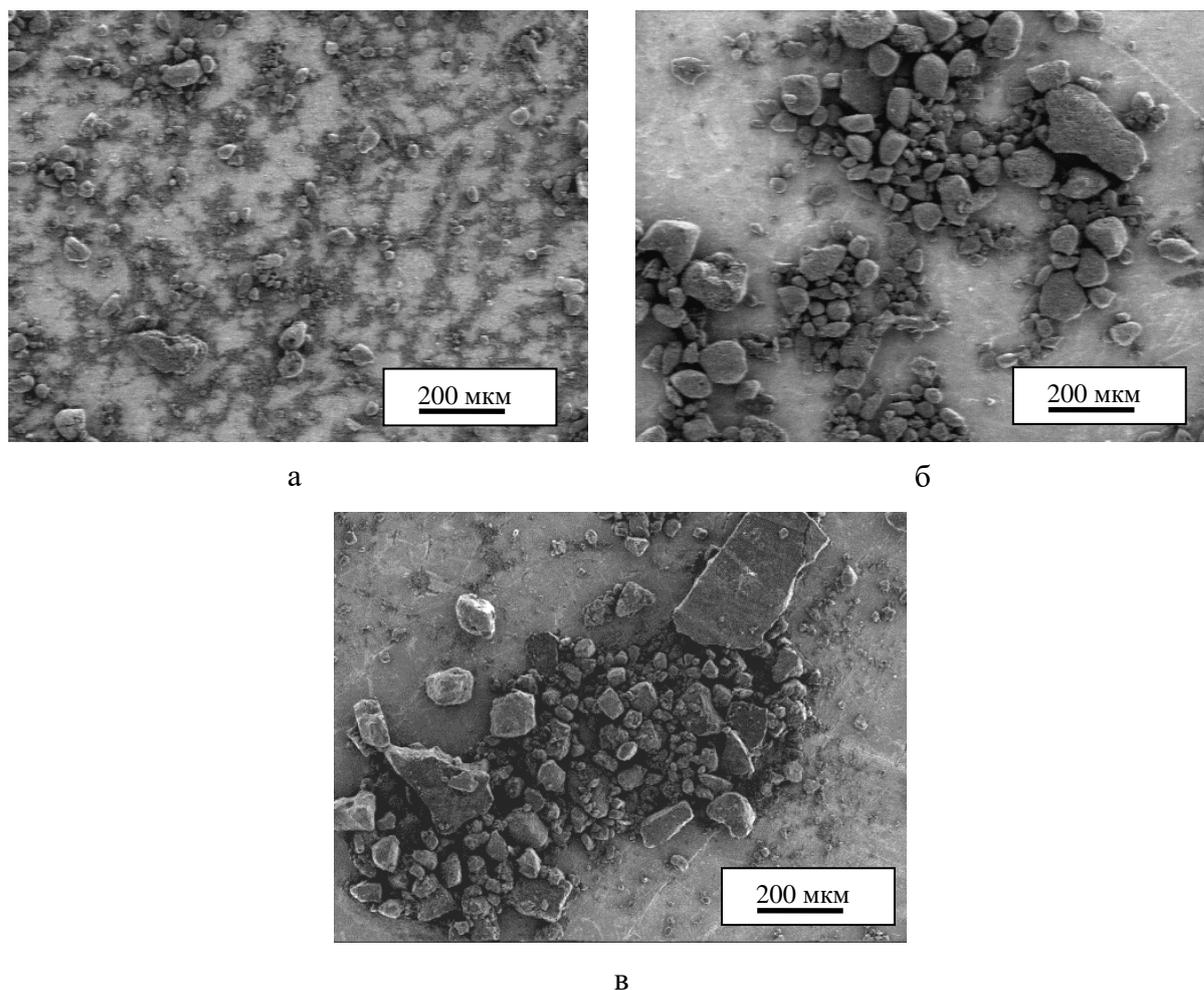


Рисунок 3.2 – Морфология порошковых смесей $Ti-B-C$ после обработки в мельнице: а – обработка в течение 4 ч, б – 8 ч, в – 16 ч.

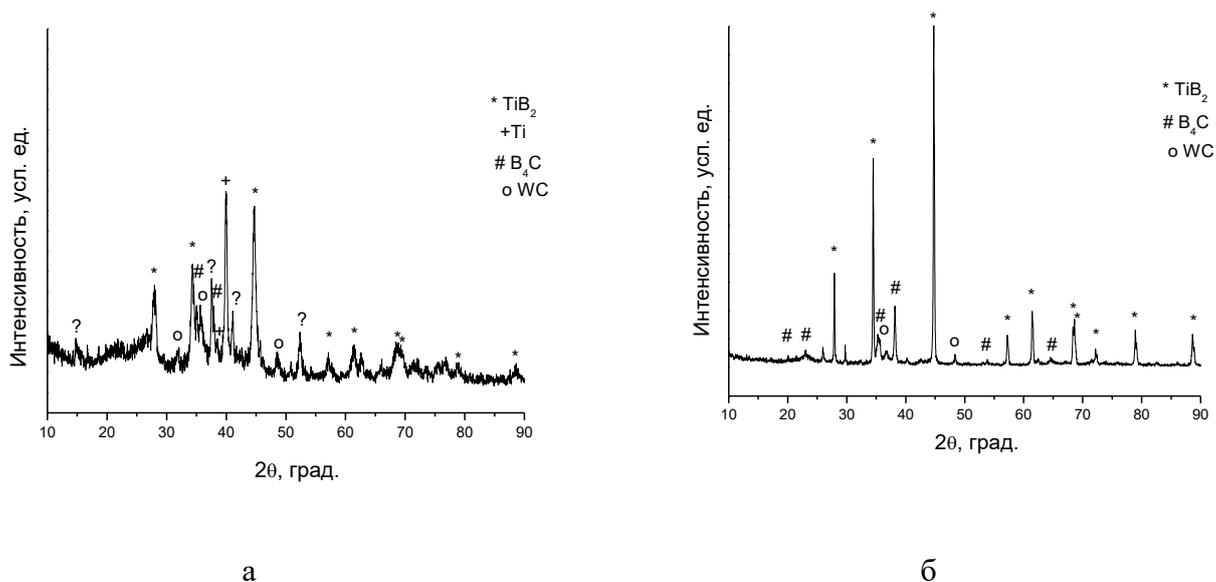


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы компактов, спеченных из порошковой смеси $Ti-B-C$, обработанной в мельнице в течение 4 ч: а – спекание при 1000 °С, б – при 1200 °С.

Структура материала, спеченного при 1200 °С, отличается от структуры материала, полученного спеканием при 1000 °С. В материале, спеченном при 1200 °С, обнаруживаются плотные области и хорошо заметные поры размером 5–10 мкм. Данная структура формируется вследствие изменения фазового состава материала при протекании химического взаимодействия между реагентами внутри объема композиционных агрегатов и слабовыраженным спеканием между агрегатами при 1200 °С. Соответственно, для более эффективного спекания продуктов реакций и получения материала с малой остаточной пористостью необходимы более высокие температуры.

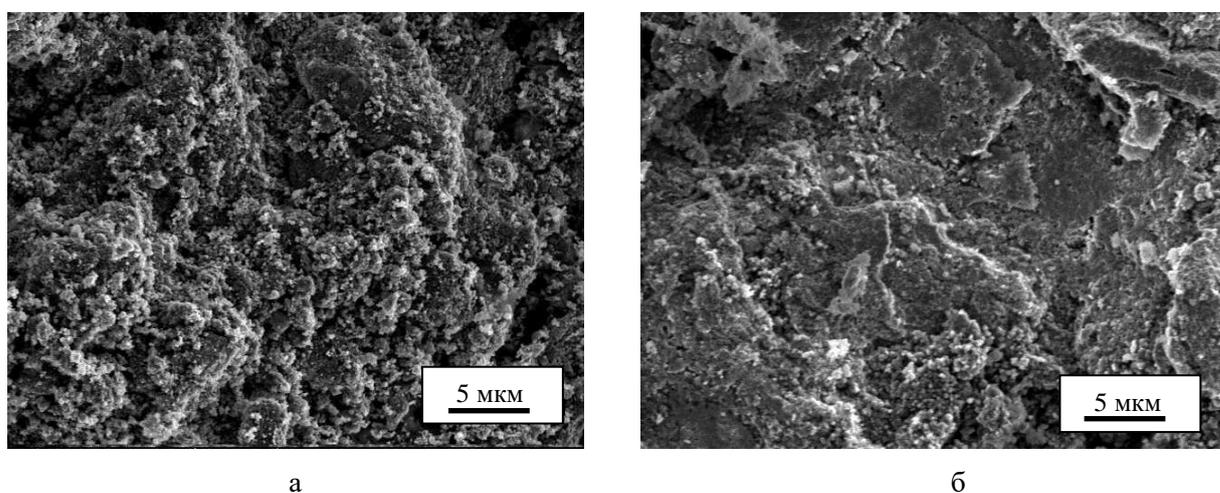


Рисунок 3.4 – Скол компактов, полученных электроискровым спеканием смеси порошков $Ti-B-C$ (время обработки в мельнице 4 ч): а – спекание при 1000 °С, б – при 1200 °С.

Как отмечалось в главе 1, из литературных данных [129] известно, что для получения плотного компакта из карбида бора реакционным электроискровым спеканием необходима температура 1900 °С – при данной температуре удастся эффективно уплотнить продукт реакции, сформировавшийся еще при 1200 °С. При проведении электроискрового спекания следует учитывать возможные различия измеряемой и реальной температуры образца [127, 267]. В работе [129] при реакционном спекании карбида бора температуру измеряли при помощи термопары, помещенной в канал в нижнем пуансоне, а в данной работе использовали пирометр, сфокусированный на отверстии в стенке пресс-формы. Поскольку измеряемая пирометром температура может быть на 200–250 °С меньше реальной температуры образца в высокотемпературном диапазоне [127], то для эффективного компактирования композитов с матрицей из карбида бора были выбраны температуры 1600–1700 °С по показаниям пирометра, сфокусированного на стенке пресс-формы.

На рисунке 3.5 показаны рентгенограммы компактов, спеченных из порошковой смеси $Ti-B-C$ при 1600 и 1700 °С, из которых следует, что композиты состоят из двух фаз – карбида бора и диборида титана. Следует отметить, что рефлексы карбида вольфрама отсутствуют на рентгенограммах образцов, спеченных при 1600 и 1700 °С, в то время как они присутствуют на рентгенограммах механически обработанных порошков (рисунок 3.1) и после спекания при 1200 °С (рисунок 3.3 б). Согласно [268] при температурах выше 1100 °С карбид бора реагирует с карбидом вольфрама с образованием боридов вольфрама и углерода:



Поскольку соотношение бора и углерода в исходной смеси, взятой для формирования фазы карбида бора, составляло 4.5, то небольшие количества углерода, образовавшиеся по реакции (3.3'), расходовались на образование карбида бора с уменьшенным соотношением B/C (предельное содержание углерода в карбиде бора равно 20 ат. %). Рефлексы пентаборида вольфрама не обнаруживаются на рентгенограммах спеченных композитов, поскольку W_2B_5 образует с диборидом титана твердые растворы $(Ti, W)B_2$ [269–270], параметры решетки которых близки к параметрам решетки TiB_2 вследствие малого различия атомных радиусов титана (1.40 Å) и вольфрама (1.35 Å).

Микроструктура композитов $B_4C-23\text{об.}\%TiB_2$, спеченных при температурах 1600 °С и 1700 °С, показана на рисунке 3.6. Крупные агрегаты диборида титана (светлые области на микрофотографиях) размером 10–20 мкм присутствуют в компактах, полученных из порошковой смеси, обработанной в течение 4 ч (рисунок 3.6 а). Диборид титана оказывается более равномерно распределенным в компактах, полученных из порошковой смеси, обработанной в течение 8 ч, но агрегаты диборида титана все еще присутствуют (рисунок 3.6 б). После 16 ч обработки диборид титана представлен отдельными зернами, а не их агрегатами

(рисунок 3.6 в). На рисунке 3.7 а-в показаны области компактов, обогащенные диборидом титана, который образует агрегаты особого строения. Агрегаты состоят из множества зерен размером 1–5 мкм.

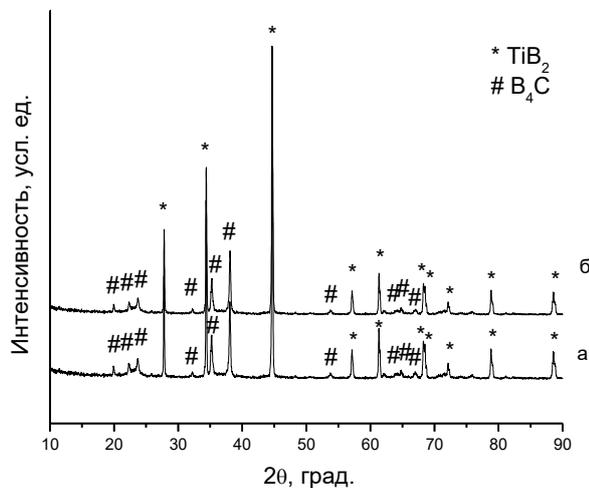


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы компактов, спеченных из порошковой смеси $Ti-B-C$, обработанной в мельнице: а – спекание при $1600\text{ }^{\circ}C$, время обработки 4 ч, б – спекание при $1700\text{ }^{\circ}C$, время обработки 16 ч.

Зерна формируют два слоя, между которыми (в центре агрегата) находится пора. Агрегаты диборида титана содержат основную часть пористости композитов $B_4C-23\text{об.}\%TiB_2$. Из-за различия температур плавления диборида титана ($3225\text{ }^{\circ}C$) и карбида бора ($2450\text{ }^{\circ}C$) при электроискровом спекании синтезированных фаз при $1600\text{--}1700\text{ }^{\circ}C$ спекание зерен карбида бора происходит более интенсивно. На рисунке 3.7 г-е показаны области, обогащенные карбидом бора, и состоящие из зерен размером $300\text{--}500\text{ нм}$. Распределение титана как элемента, входящего в состав фазы с более высокой температурой плавления в композите B_4C-TiB_2 – диборида титана TiB_2 – является ключевым фактором устранения пористости спеченных материалов.

Относительная плотность и твердость по Виккерсу полученных композитов представлены в таблице 3.1. Приведены средние значения твердости по Виккерсу по данным четырех измерений и рассчитанные доверительные интервалы для доверительной вероятности 0,95. Электроискровым спеканием при $1700\text{ }^{\circ}C$ (выдержка 5 мин) были получены композиты $B_4C-23\text{об.}\%TiB_2$ (рисунок 3.8) с относительной плотностью более 99 %, размером зерен 1–7 мкм, твердостью по Виккерсу 2120 HV и трещиностойкостью $5,9\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Трещиностойкость композита значительно превышает трещиностойкость монофазного карбида бора, которая

составляет $2,9\text{--}3,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [241]. Уменьшение твердости в керамических композитах, в которых было достигнуто увеличение трещиностойкости, согласуется с данными других работ [271].

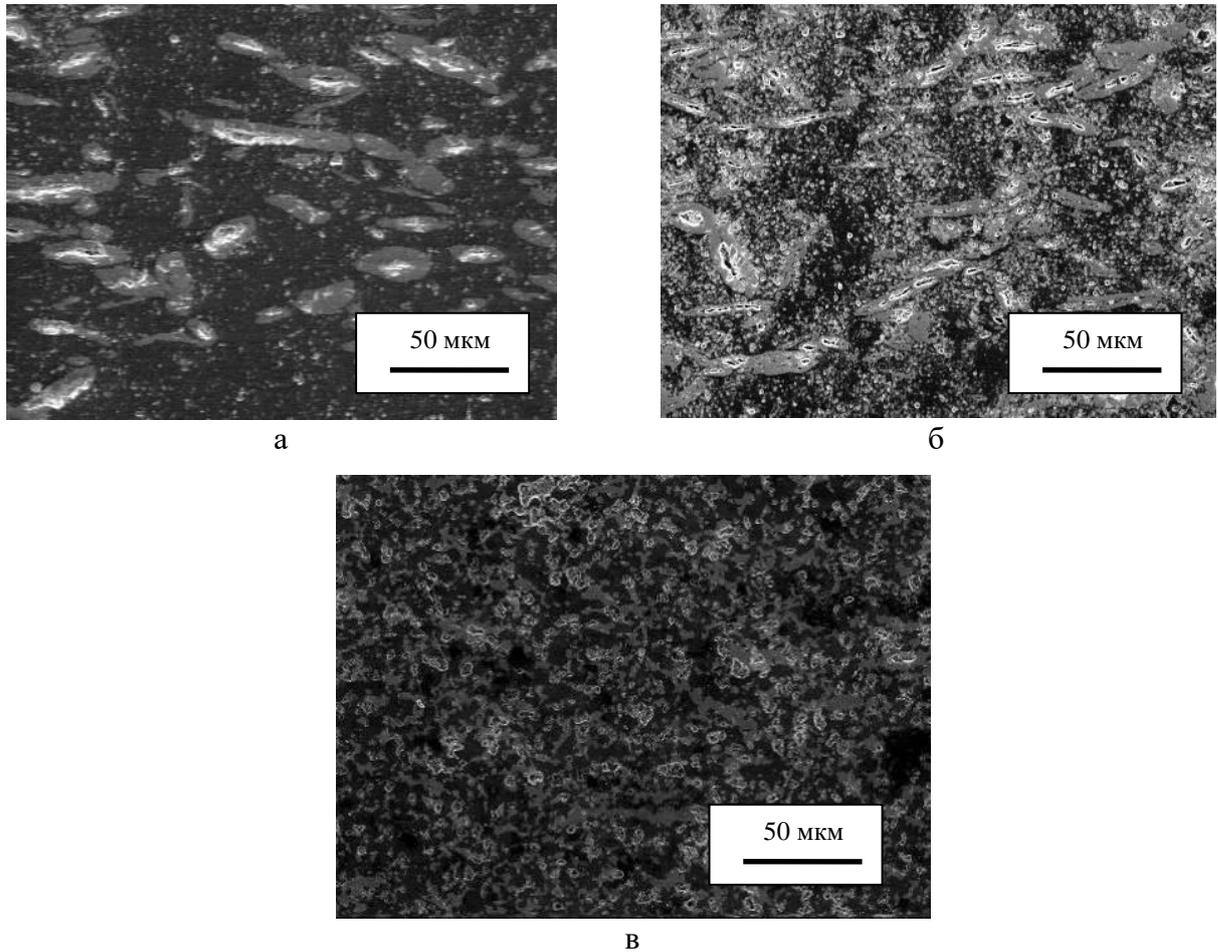


Рисунок 3.6 – Микроструктура спеченных материалов $V_4C-23 \text{ об.}\%TiB_2$ (шлиф поперечного сечения компактов): а – спекание при $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, обработка в мельнице 4 ч, б – спекание при $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, обработка в мельнице 8 ч, в – спекание при $1700 \text{ }^\circ\text{C}$, обработка в мельнице 16 ч.

Таблица 3.1 – Относительная плотность и твердость по Виккерсу компактов $V_4C-23\text{об.}\%TiB_2$, спеченных методом электроискрового спекания при 1600 и $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ из порошков $Ti-B-C$, механически обработанных в течение 4–16 ч

Время мехобработки, ч	Температура, $^\circ\text{C}$	Скорость нагрева, $\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$	Давление, МПа	Время выдержки, мин	Относительная плотность, %	Твердость по Виккерсу, HV
4	1600	100	50	2	91	-
4	1700	100	100	2	95	2360 ± 75
8	1700	100	100	2	96	1950 ± 30
16	1700	200	100	5	>99	2120 ± 30

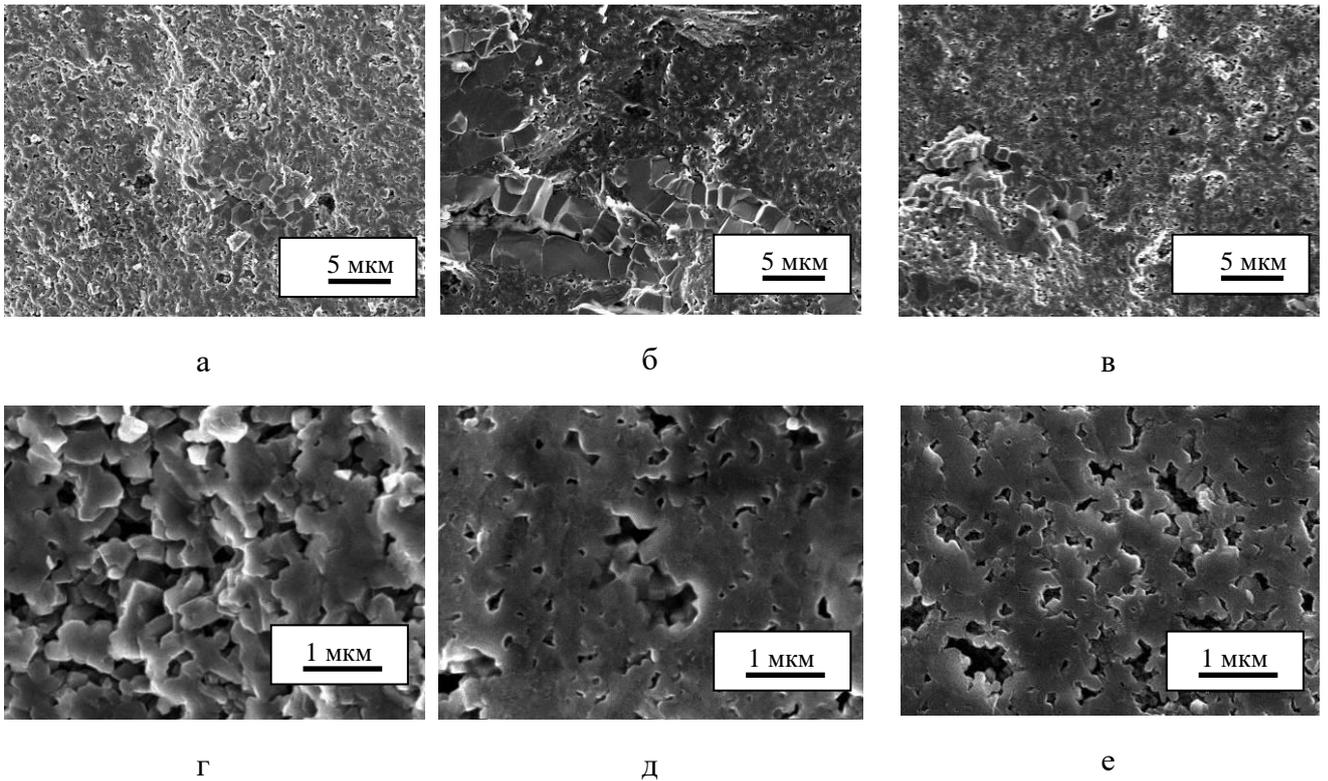


Рисунок 3.7 – Скол компактов B_4C-TiB_2 : а-в – области, обогащенные диборидом титана, г-е – области, обогащенные карбидом бора; а, г – спекание при $1600\text{ }^\circ\text{C}$, обработка в мельнице 4 ч; б, д – спекание при $1700\text{ }^\circ\text{C}$, обработка в мельнице 4 ч; в, е – спекание при $1700\text{ }^\circ\text{C}$, обработка в мельнице 8 ч.

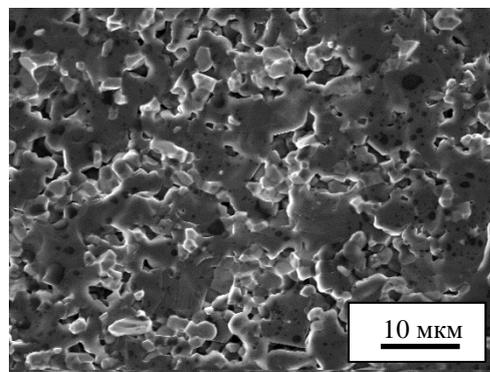


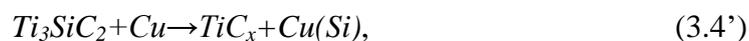
Рисунок 3.8 – Скол компакта B_4C-TiB_2 , спеченного при $1700\text{ }^\circ\text{C}$ из порошковой смеси $Ti-B-C$, обработанной в мельнице в течение 16 ч

Анализ условий проведения процесса синтеза и компактирования и уровня достигаемых свойств указывают на перспективность применения электроискрового спекания для получения композитов B_4C-TiB_2 . Так, в работе [272] для получения данных композитов использовали спекание смеси B_4C , TiO_2 и углерода в электрической печи при $2070-2100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Максимальное значение трещиностойкости – $4,6\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ – было достигнуто при содержании TiB_2 , равном 15 об. %. В работе [249] трещиностойкость, равная $6,1\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, была получены

для композита состава $B_4C-15\text{об.}\%TiB_2$, полученного горячим прессованием при $2000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Преимуществом получения данных композитов методом электроискрового спекания является быстрота процесса – нагрев и выдержка порошковой смеси при максимальной температуре занимают суммарно 13–14 мин.

3.1.2 Влияние морфологии композиционных частиц Ti_3SiC_2-Cu на микроструктуру, фазовый состав и свойства спеченных материалов

Выбор композита Ti_3SiC_2-Cu , представляющего собой систему с металлической матрицей и дисперсными упрочняющими частицами силикокарбида титана Ti_3SiC_2 , для проведения исследований влияния морфологии композиционных частиц на микроструктуру, фазовый состав и свойства материалов, спеченных методом электроискрового спекания, был обусловлен практическим интересом к данным материалам, а также возможностью наблюдать пространственное развитие химического взаимодействия между фазами в масштабе композиционных частиц при электроискровом спекании. Силикокарбид титана Ti_3SiC_2 принадлежит к классу МАХ-фаз (принятый в англоязычной литературе термин для обозначения этого класса соединений – “МАХ-phases”), которые представляют собой карбиды и нитриды с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где M – это переходный металл, A – это элемент III или IV групп главных подгрупп, X – углерод или азот [273]. Слоистое строение таких соединений обуславливает их повышенную пластичность: они легко обрабатываются механически и отличаются повышенной тепло- и электропроводностью по сравнению с традиционной керамикой. Силикокарбид титана имеет высокую электропроводность (удельное электрическое сопротивление Ti_3SiC_2 составляет $0,227\text{ мкОм}\cdot\text{м}$ [274]), отличающуюся от электропроводности меди (удельное электрическое сопротивление отожженной меди составляет $0,0172\text{ мкОм}\cdot\text{м}$) только на один порядок величины, и мало чувствителен к термическому шоку благодаря высокой теплопроводности. Наличие комплекса вышеописанных свойств делает силикокарбид титана интересным в качестве упрочняющей фазы в композитах с медной матрицей для использования в скользящих контактах [275]. Протекание химических реакций при электроискровом спекании может оказаться нежелательным с точки зрения формирования свойств спеченного материала. Так, при компактировании порошков Ti_3SiC_2-Cu возможно межфазное взаимодействие [276] по реакции



которое может привести к снижению электропроводности вследствие растворения кремния в меди.

Для металлических контактов для расчета температуры в области контакта при протекании электрического тока через контакт может быть использован закон Кольрауша [277]:

$$T_m^2 = T_b^2 + \frac{V_c^2}{4L}, \quad (3.2)$$

где T_m – температура в области контакта, T_b – температура в объеме частицы, V_c – падение потенциала на контакте, L – константа Лоренца $L=2,45 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$. Этот закон справедлив для объектов, для которых применен закон Видемана-Франца

$$\rho\lambda = LT, \quad (3.3)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление, λ – теплопроводность. Так, падение напряжения вдоль контакта, равное 0,4 В, приведет к повышению температуры в области стягивания до 1050 °С при температуре объема частицы (вдали от области контакта), равной 20 °С. Для реальных объектов – металлических порошков, частицы которых имеют поверхностные оксидные пленки, существенную роль играет начальное контактное сопротивление. На начальных стадиях образования проводящие каналы могут состоять из смеси металла и оксида [277]. Исходное состояние поверхности влияет на температуру области контакта и определяет процессы, происходящие при образовании контакта. Ванг с соавторами [278] показали, что выбрасывание расплава при точечной сварке магниевое сплава происходит в случае необработанной поверхности из-за повышения температуры в области контакта. После применения операции шлифования достигалось существенное уменьшения количества выбрасываемого расплава.

В работе [279] показано, что агрегированность ультрадисперсного порошка нитрида титана TiN является причиной очаговых дефектов (областей с крупными зёрнами) в структуре керамики, полученной электроискровым спеканием. Рост зёрен в таких областях обусловлен кристаллизацией расплава, образовавшегося локально на границах между агрегатами.

Для нас представляло интерес исследовать пространственные аспекты микроструктурных изменений в компактах, сформированных из композиционных частиц Ti_3SiC_2-Cu различной морфологии. Нами было исследовано формирование структуры компактных материалов при электроискровом спекании композиционных порошков Ti_3SiC_2-Cu с содержанием силикокарбида титана 3–18 об. % [280–282]. Порошки Ti_3SiC_2-Cu были получены при помощи механической обработки смесей порошков меди и силикокарбида титана в планетарной шаровой мельнице. Для приготовления композиционных смесей были использованы порошок меди электролитический ПМС-1 (99,5 %, 40 мкм) и порошок силикарбида титана Ti_3SiC_2 , синтезированный в ИХТТМ СО РАН методом СВС в механически активированной смеси порошков титана, кремния и углерода [283].

Для того чтобы дисперсные частицы керамики эффективно работали в качестве упрочняющей фазы композита с металлической матрицей, их следует равномерно распределить в матрице. В случае смешения порошков в ступке или при использовании малоинтенсивных шаровых мельниц частицы упрочняющих фаз могут равномерно распределяться только по поверхности частиц металла. Этого не будет достаточно для получения композита с равномерным распределением частиц упрочняющей фазы по всему объему. Следовательно, необходимы режимы обработки, при которых происходит повторяющаяся деформация частиц металла и обновление поверхности с получением в результате композиционных частиц, в объеме которых равномерно распределены частицы керамики [172, 284]. Для достижения такого результата в работе использованы планетарные мельницы с регулируемой интенсивностью механического воздействия.

Механическую обработку смесей порошков меди и силикокарбида титана проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (разработка ИХТТМ СО РАН) [173] при ускорениях мелющих шаров, равных $200 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ и $400 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$. Продукт синтеза Ti_3SiC_2 подвергали механической обработке в АГО-2 в течение 5 мин при ускорении шаров $600 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ с последующим рассевом на сите с размером отверстий 40 мкм для получения порошка силикокарбида титана, не содержащего крупных агломератов. Время механической обработки смесей $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$ также составляло 5 мин. Порошки были загружены в барабаны в аргоновом боксе. Соотношение массы шаров к массе порошковой смеси составляло 20:1. В работе использовали шары и барабаны из нержавеющей стали. Механическое смешение порошков $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$ проводили при различных режимах работы мельницы для изучения влияния интенсивности обработки на строение композиционных агрегатов и их спекаемость. Концентрация силикокарбида титана Ti_3SiC_2 в смесях составляла 3, 5 и 18 об. %. Для исследования морфологии исходных порошков, структуры композиционных агрегатов, полученных в результате механической обработки порошковых смесей, и спеченных материалов применяли метод растровой электронной микроскопии. Для проведения анализов использовали растровые электронные микроскопы *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope* (Япония) и *Carl Zeiss EVO50* (Германия) с приставкой для микроанализа *EDS X-Act (Oxford Instruments)*. Для исследования микроструктуры спеченных образцов готовили поперечные срезы при помощи операций шлифования и полирования. Для выявления характера разрушения материалов проводили фрактографические исследования. Микрофотографии регистрировали в режиме обратно-рассеянных электронов. Для проведения рентгеновских исследований порошков использовали дифрактометр *D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия)* с излучением $\text{Cu K}\alpha$ и порошковую базу данных *PDF-4+* (2011).

Электроискровое спекание проводили на установке *SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония)*. Образцы смесей помещали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 20 мм и внешним диаметром 50 мм. Использовали графитовые пуансоны диаметром 20 мм. Спекание проводили в условиях динамического вакуума (остаточное давление в камере 10 Па). Контроль температуры осуществляли при помощи термопары *K-типа NSF600 (CHINO, Япония)* диаметром 1,6 мм, которая размещалась в стенке пресс-формы на глубине 5 мм. Скорость нагрева образца составляла $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Температура спекания во всех экспериментах составляла $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. В начале цикла спекания к образцу было приложено давление 5 МПа. Когда температура образца достигала $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление повышалось до 40 МПа. Такой режим приложения давления благоприятствует протеканию специфических процессов (определяющихся протеканием электрического тока) на межчастичных контактах [68, 213].

Спеченные материалы были исследованы при помощи рентгеноструктурного анализа с использованием программы *TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Германия)*. Был проведен полнопрофильный анализ соответствующих рентгенограмм по методу Ритвельда, определены размеры кристаллитов меди, микроискажения и параметр кристаллической решетки меди. Твердость спеченных материалов по Виккерсу определяли при помощи прибора *402-MVD (Wolpert Wilson Instruments, Германия)* при нагрузке 100 г. Для измерения локальных различий твердости в материале $3\text{об.}\%Ti_3SiC_2-Cu$, полученном из порошка, обработанного при $200\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, использовали нагрузку 25 г. Представляемые значения твердости являются средним значением из 10 измерений; доверительный интервал рассчитан для доверительной вероятности 0,95. Электропроводность спеченных композитов определяли бесконтактным методом с использованием вихревых токов [285]. Результаты измерений представлены в виде соотношения электропроводности образца к электропроводности меди (эталона). Относительную плотность материалов рассчитывали, исходя из кажущейся плотности, измеренной с учетом геометрии образца, и рассчитанной теоретической плотности композитов по правилу смесей.

На рисунке 3.9 а-б показана морфология частиц порошка силикокарбида титана и меди. Из рентгенограммы продукта синтеза (рисунок 3.9 в) видно, что основной фазой в порошке является силикокарбид титана Ti_3SiC_2 . Примесной фазой является силицид титана Ti_5Si_3 , его содержание в продукте синтеза составляет 5 масс. % согласно рентгеновским данным. Частицы порошка слабо агрегированы; размер частиц – от долей микрометра до 2–3 мкм. На рентгенограммах композиционных порошков присутствуют только рефлексы меди для концентраций Ti_3SiC_2 3 и 5 об. %. На рисунке 3.10 в качестве примера показаны рентгенограммы материала $5\text{об.}\%Ti_3SiC_2-Cu$ до электроискрового спекания (обработка при ускорении шаров $400\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$) и после электроискрового спекания. Рефлексы меди уширены как на

рентгенограмме образца до спекания, так и на рентгенограмме образца после спекания. Расчет размера кристаллитов и микроискажений из рентгеновских данных дает величины 47 нм и 0,1 % для состава 3об.% Ti_3SiC_2-Cu и 55 нм и 0,1 % для 5об.% Ti_3SiC_2-Cu , соответственно. Анализ соответствующих величин для спеченных материалов приведен ниже (таблица 3.2).

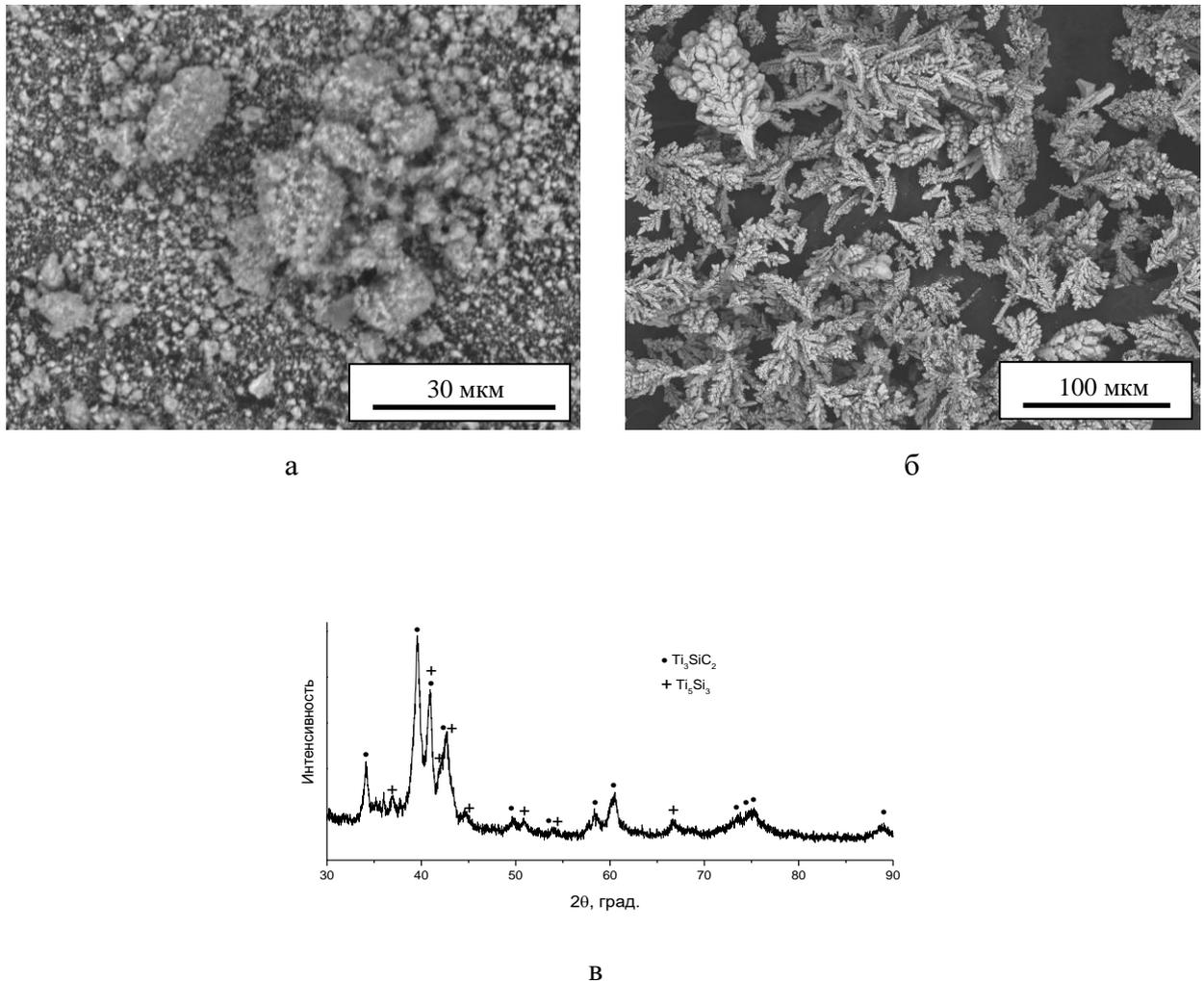


Рисунок 3.9 – Морфология частиц (а) порошка силикокарбида титана Ti_3SiC_2 , синтезированного методом СВС в механически активированной смеси титана, кремния и углерода (продукт СВС подвергнут механической обработке и рассеву на сите) и (б) порошка меди ПМС-1, (в) рентгенограмма синтезированного Ti_3SiC_2

На рисунке 3.11 представлены микрофотографии композиционных порошков Ti_3SiC_2-Cu , полученных в результате механической обработки при ускорении шаров $200 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$. Как в смеси 3об.% Ti_3SiC_2-Cu , так и в смеси 5об.% Ti_3SiC_2-Cu , образовавшиеся агрегаты имеют чешуйчатое строение. Крупные агрегаты размером 1 мм и более отсутствуют. В композиционном продукте присутствует мелкая фракция (менее 20 μm), позволяющая предположить удовлетворительную спекаемость данных материалов. При более тщательном рассмотрении поверхности

композиционных пластинок можно увидеть включения дисперсной фазы, распределенные в медной матрице. Частицы-включения распределены в матрице равномерно, образования агрегатов силикокарбида титана не наблюдается.

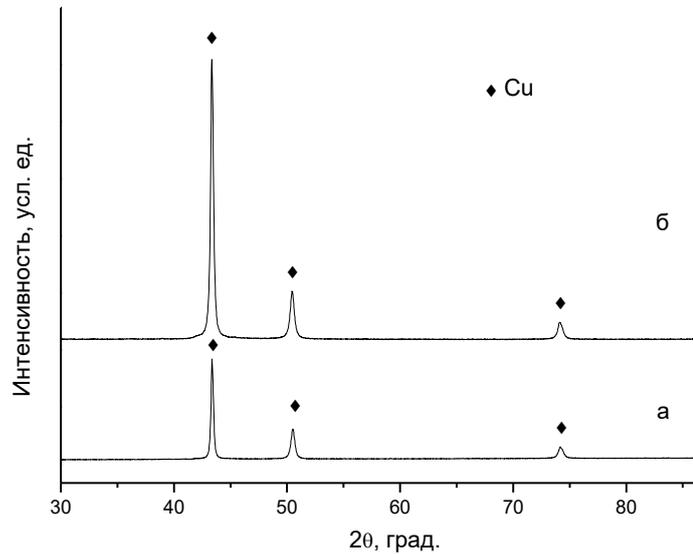


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы компактов 5об.% Ti_3SiC_2-Cu : а – обработка при ускорении шаров $400\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, материал спрессован в таблетку до спекания, б – после электроискрового спекания.

При увеличении интенсивности механического воздействия на смеси того же состава – при переходе к ускорению шаров, равному $400\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ – морфология и размеры агрегаты изменяются. Для более удобного наблюдения образования контактов между отдельными агрегатами продукты механической обработки были спрессованы в таблетки при комнатной температуре при давлении 200 МПа. Микрофотографии поверхности таблеток представлены на рисунке 3.12, из которого можно заключить, что образующиеся агрегаты становятся более крупными, для них более не характерно чешуйчатое строение, многие частицы имеют близкие размеры в трех измерениях. Следует отметить, что в случае состава 5об.% Ti_3SiC_2-Cu (рисунок 3.12 в-г) мелкая фракция в продукте механической обработки отсутствует. При образовании компакта из отдельных агрегатов пустоты между ними не заполняются, что позволяет ожидать ухудшение спекаемости и более затрудненное уплотнение материала при электроискровом спекании. Как и в случае продуктов смешения, полученных при $200\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, наблюдается равномерное распределение частиц силикокарбида титана в медной матрице (рисунок 3.11 б, г).

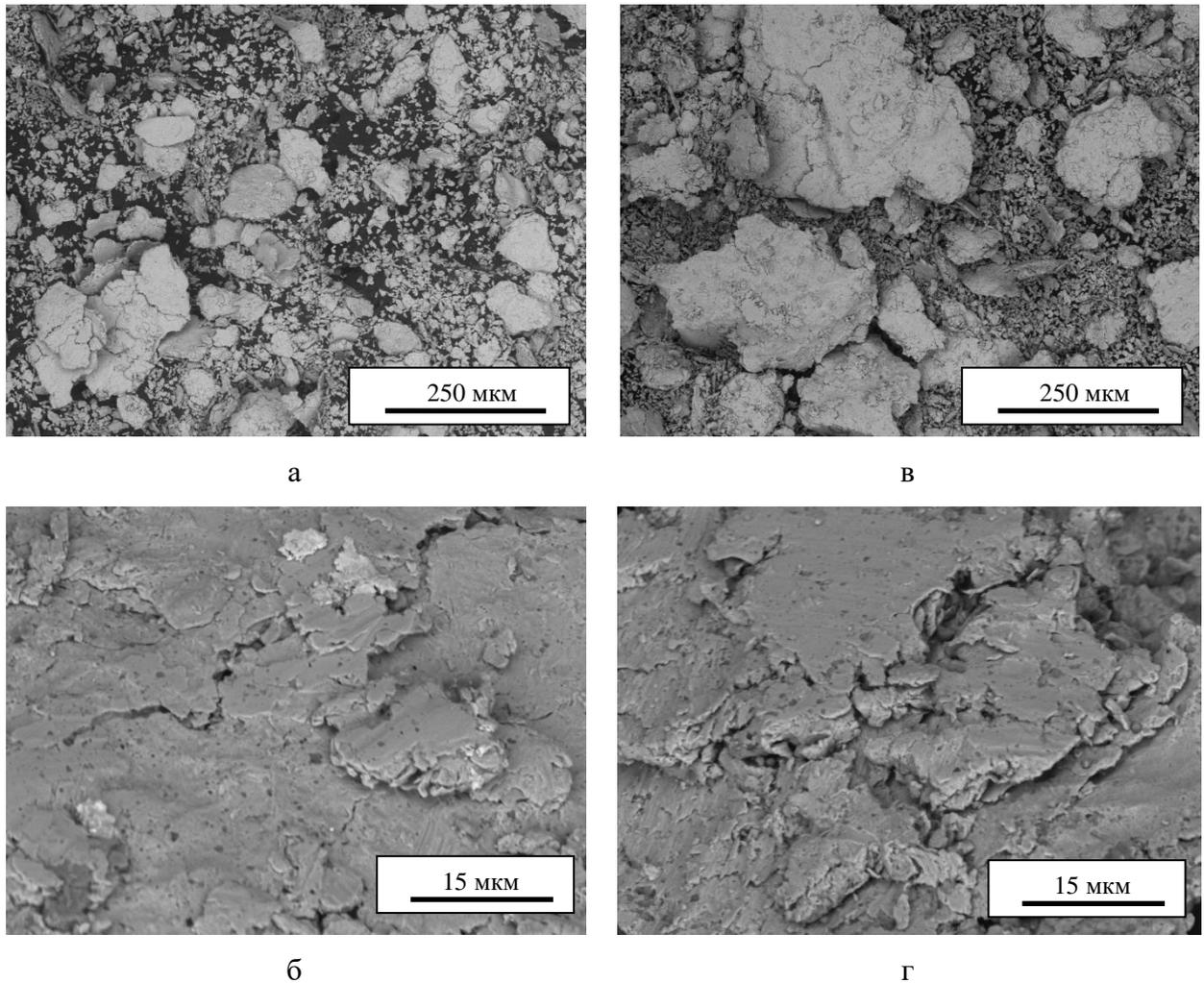


Рисунок 3.11 – Морфология (а, в) и поверхность (б, г) композиционных агрегатов 3об.% Ti_3SiC_2 - Cu (а, б) и 5об.% Ti_3SiC_2 - Cu (в, г), полученных в результате механической обработки в мельнице АГО-2 при ускорении шаров $200 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$

Вследствие пластичности меди в процессе механической обработки в энергонапряженных режимах образуются крупные агрегаты благодаря сварке вновь образующихся поверхностей [177]. Образование крупных агрегатов предлагается использовать как метод получения беспористых компактных материалов [178–179]. Свойства таких компактов (образовавшихся в результате *in situ* консолидации) оказываются перспективными благодаря сохранению размера зерна металла или металлической матрицы композита на уровне 20–30 нм. Недостатком метода являются малые размеры образцов, ограниченные несколькими миллиметрами. Поэтому представляется интересным исследовать возможность спекания таких агрегатов. При сохранении размера зерна металлической матрицы на уровне нескольких десятков нанометров, упрочнение такого композиционного материала будет достигаться за счет одновременного действия двух факторов: присутствия дисперсных частиц и мелкокристаллического состояния матрицы [286].

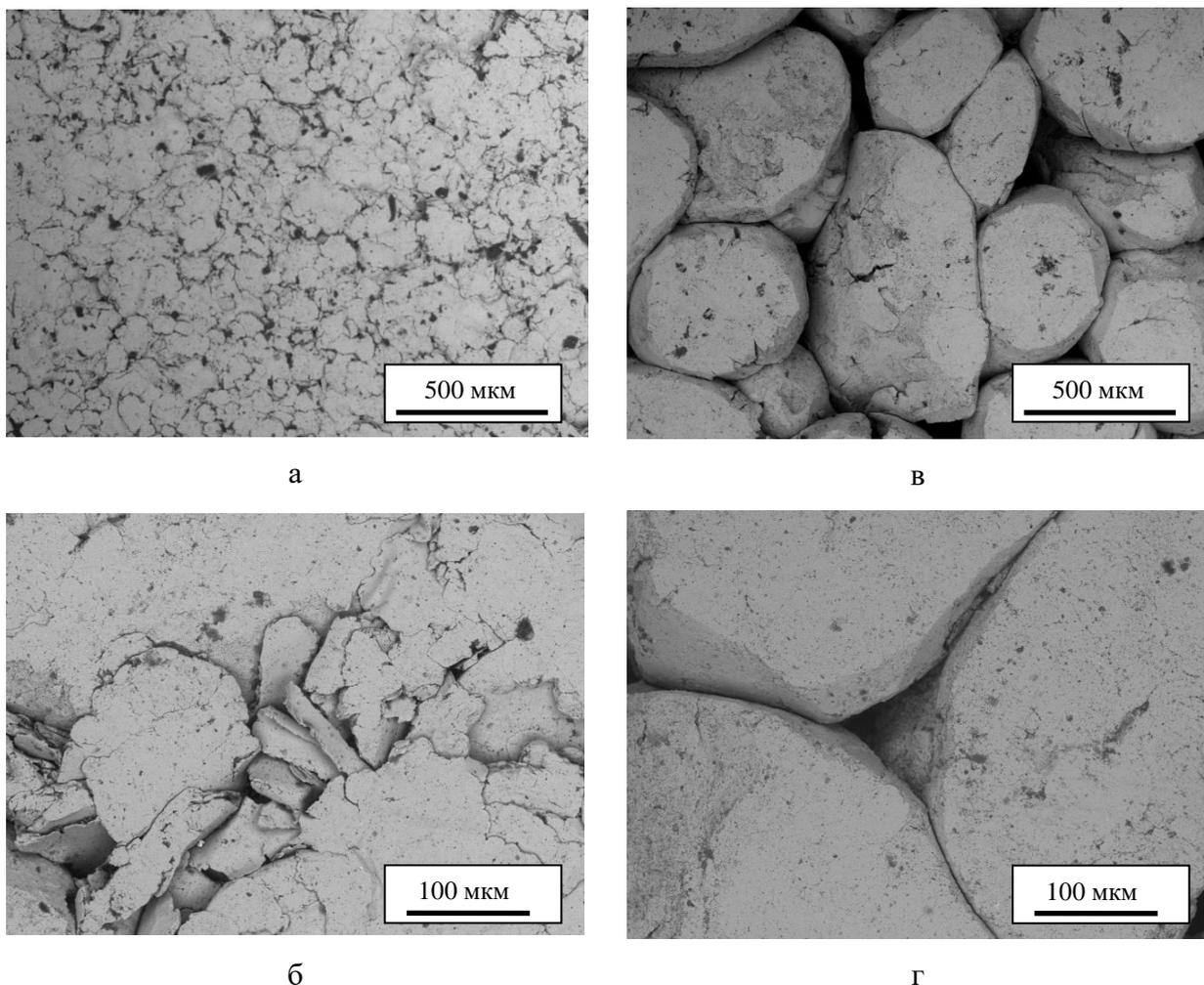
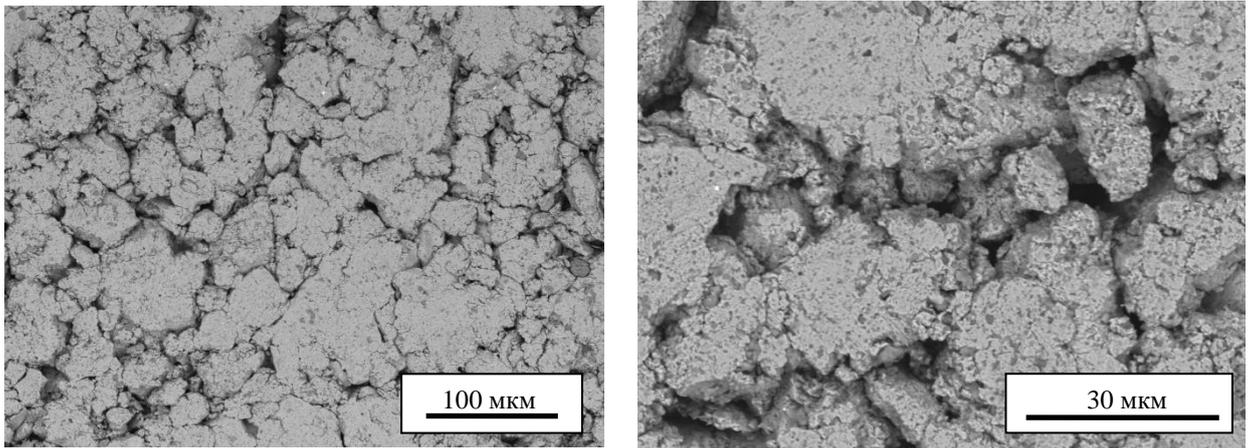


Рисунок 3.12 – Морфология (а, в) и строение (б, г) композиционных агрегатов 3об.% Ti_3SiC_2-Cu (а, б) и 5об.% Ti_3SiC_2-Cu (в, г), полученных в результате механической обработки в мельнице АГО-2 при ускорении шаров $400 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ (поверхность спрессованной таблетки)

При увеличении содержания силикокарбида титана в медной матрице до 18 об. % происходило уменьшение размера получаемых агрегатов, при этом их структура становится более рыхлой (рисунок 3.13). Частицы состава 18об.% Ti_3SiC_2-Cu имели неправильную форму, шероховатую поверхность и размер 20–60 мкм. Шероховатая поверхность по сравнению с гладкой создает условия для образования межчастичных контактов малой площади, что способствует повышению контактного сопротивления.



а

б

Рисунок 3.13 – Морфология (а) и строение (б) композиционных агрегатов 18об.% Ti_3SiC_2-Cu , полученных в результате механической обработки в мельнице АГО-2 при ускорении шаров 400 м·с⁻² (поверхность спрессованной таблетки)

На рисунке 3.14 показаны рентгенограммы компактов 3об.% Ti_3SiC_2-Cu , полученных электроискровым спеканием. Следует отметить, что рефлекссы меди остаются уширенными. На рисунке 3.15 показана микроструктура спеченных материалов составов 3об.% Ti_3SiC_2-Cu и 5об.% Ti_3SiC_2-Cu , полученных из соответствующих порошков, обработанных в мельнице при ускорении шаров 200 м·с⁻². При малом содержании силикокарбида титана в меди его распределение оказывается неравномерным по агрегатам, хотя, как и было отмечено ранее, агрегации частиц-включений или образования из них кластеров не наблюдается. Более темные области на рисунке 3.15 а-б являются областями, обогащенными Ti_3SiC_2 . Полученный в тех же условиях механического смешения и спекания композит с большим содержанием Ti_3SiC_2 (5 об. %) имеет более равномерную микроструктуру (рисунок 3.15 в). При большем увеличении на микрофотографиях видно слоистое строение материала (рисунок 3.15 б, г), обусловленное морфологией композиционного порошка и приложением давления по одноосной схеме во время электроискрового спекания.

На рисунке 3.16 показан излом спеченного компакта 5об.% Ti_3SiC_2-Cu . Наблюдаемая морфология поверхности соответствует вязкому излому и свидетельствует об эффективном спекании и уплотнении материала. Несмотря на некоторую неравномерность распределения частиц керамики, композит 3об.% Ti_3SiC_2-Cu имеет аналогичную морфологию поверхности излома.

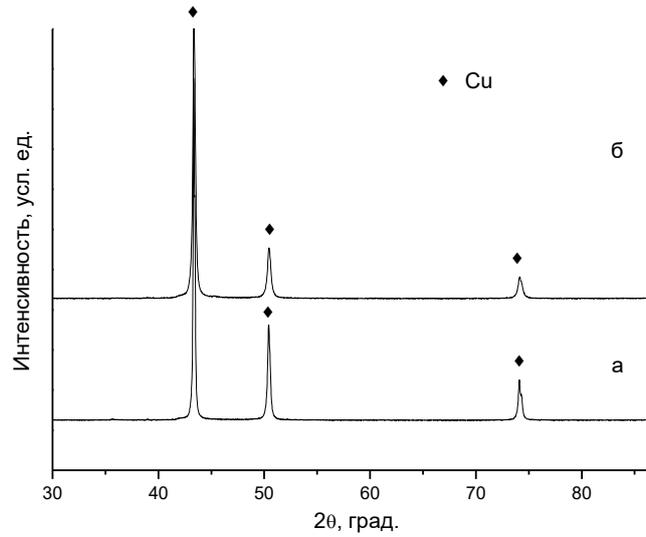


Рисунок 3.14 – Рентгенограммы компактов 3об.% Ti_3SiC_2-Cu , полученных электроискровым спеканием: а – обработка порошковой смеси при ускорении шаров $200\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, б – $400\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$.

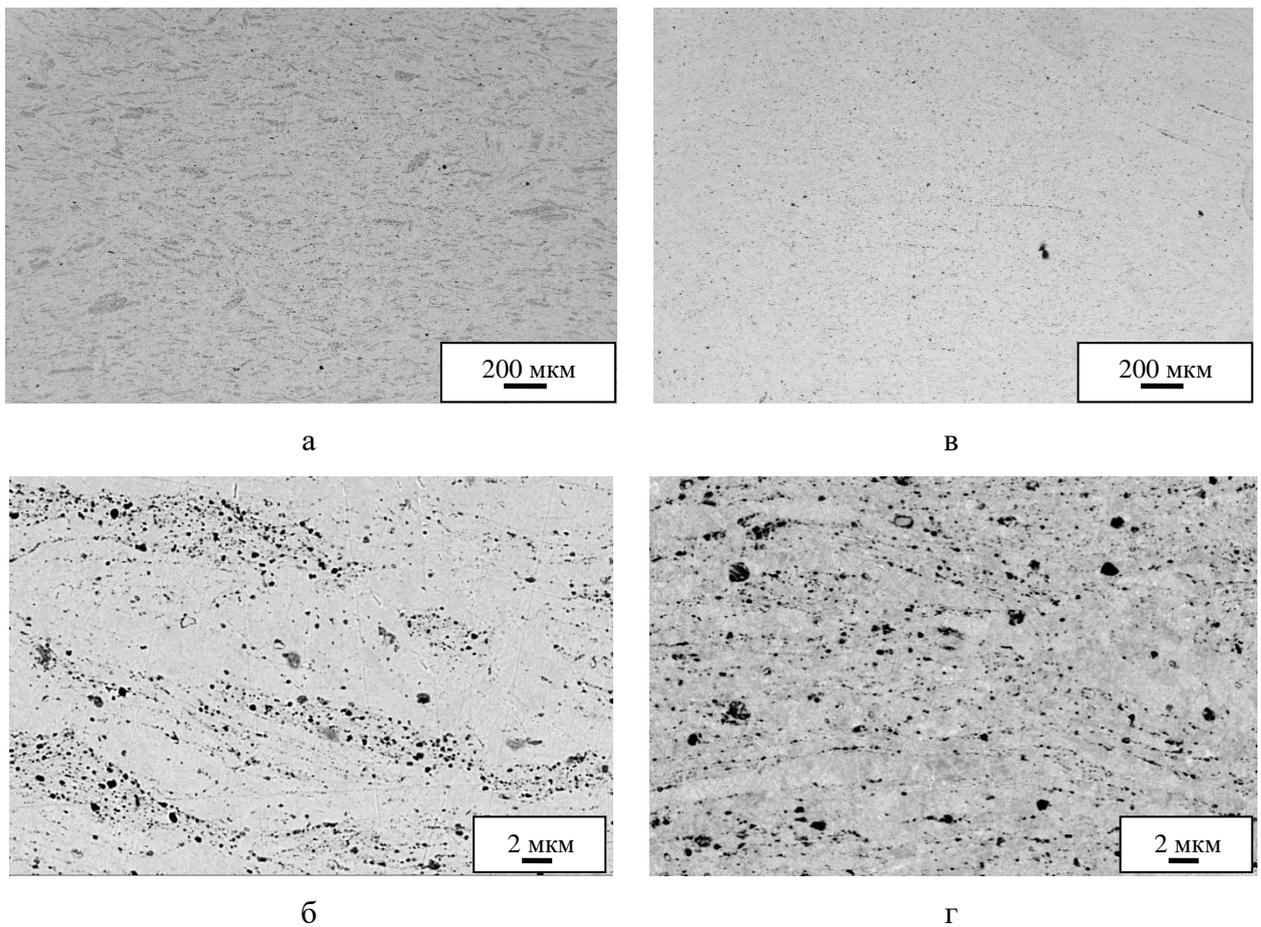


Рисунок 3.15 – Структура спеченных материалов 3об.% Ti_3SiC_2-Cu (а-б) и 5об.% Ti_3SiC_2-Cu (в-г), полученных из соответствующих порошков, обработанных в мельнице при ускорении шаров $200\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ (поперечное сечение компактов, ось приложения давления при спекании направлена вертикально)

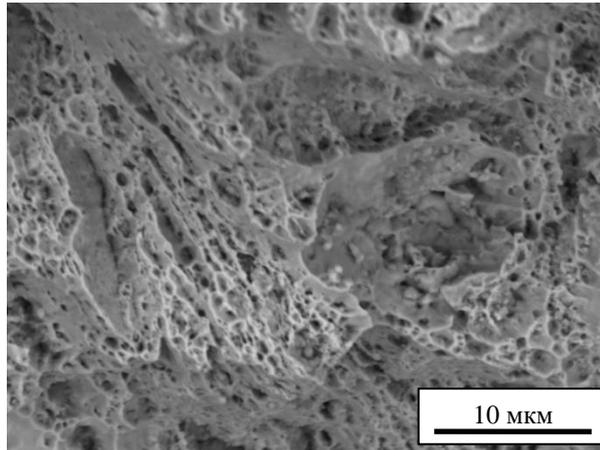


Рисунок 3.16 – Скол спеченного компакта 5об.% Ti_3SiC_2 -Cu, полученного из порошковой смеси, обработанной в мельнице при ускорении шаров $200\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$

Микроструктура композита 3об.% Ti_3SiC_2 -Cu, полученного из порошка, обработанного при ускорении шаров $400\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, имеет следующие особенности (рисунок 3.17 а-б): композиционные агрегаты оказываются обедненными фазой Ti_3SiC_2 , в то время как более мелкая фракция, образующая в спеченном материале “связку”, обогащена частицами Ti_3SiC_2 . Микроструктура агрегата, обедненного фазой Ti_3SiC_2 , представлена на рисунке 3.17 б. Данная область в спеченном материале оказывается плотной (беспористой) и характеризуется равномерным распределением частиц Ti_3SiC_2 . Отсутствие мелкой фракции в композиционном продукте 5об.% Ti_3SiC_2 -Cu, полученном при ускорении шаров $400\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, проявляется в значительной остаточной пористости спеченного материала (рисунок 3.17 в). Агрегаты характеризуются равномерным распределением частиц Ti_3SiC_2 в медной матрице (рисунок 3.17 г) и не изменяют форму при повышении температуры и приложении давления в выбранных условиях.

Результатом спекания является только образование перешейков между частицами (рисунок 3.18 а). В местах контакта происходит эффективное спекание материала без участия жидкой фазы. Разрушение материала происходит по перешейкам, при этом морфология поверхности излома (рисунок 3.18 б) в этих областях сходна с морфологией для спеченного материала с малой остаточной пористостью (рисунок 3.16).

Крупные композиционные агрегаты эффективно спекаются между собой, образуя каркас, но не участвуют в процессе уплотнения материала. При интенсивном механическом воздействии на смесь порошков меди и керамики Ti_3SiC_2 при обработке в планетарной мельнице происходит компактирование порошков в прочные агрегаты. Образование крупных и прочных агрегатов при механическом смешении препятствует достижению высокой относительной плотности материала при спекании. Из полученных результатов можно

заключить, что с точки зрения получения более плотного спеченного материала в системе Ti_3SiC_2-Cu с содержанием силикокарбида титана 5 об. % наиболее благоприятной оказывается механическая обработка порошков в условиях низких энергий (при ускорении шаров $200 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$).

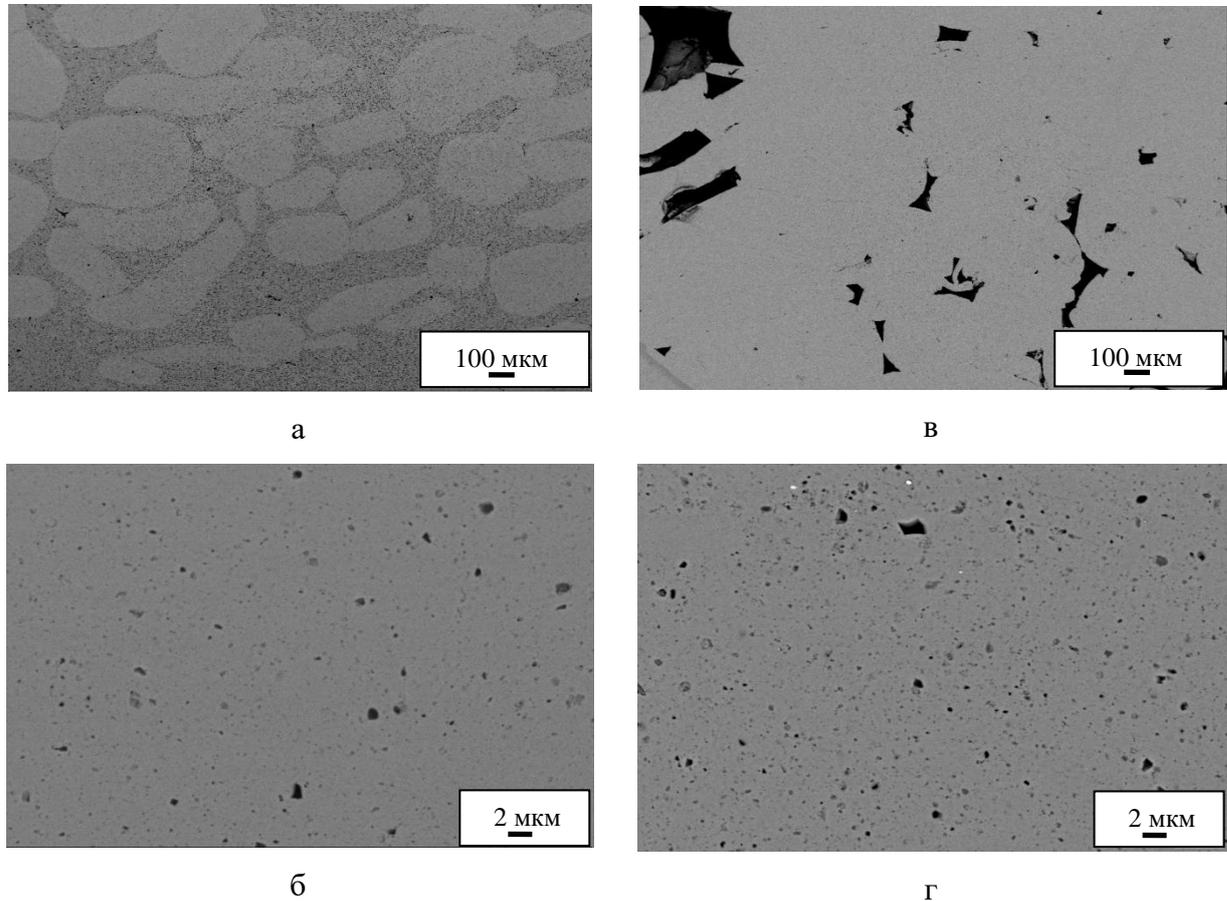


Рисунок 3.17 – Структура спеченных материалов 3об.% Ti_3SiC_2-Cu (а-б) и 5об.% Ti_3SiC_2-Cu (в-г), полученных из соответствующих порошков, обработанных при $400 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ (поперечное сечение компактов, ось приложения давления при спекании направлена вертикально)

Эксперименты по электроискровому спеканию в тех же условиях композита состава 18об.% Ti_3SiC_2-Cu показали, что в материале имеет место локальное плавление медной матрицы, что следует из микроструктурных данных, приведенных на рисунке 3.19. На поперечном сечении видны области медной матрицы, свободные от частиц (рисунок 3.19 а). Микроанализ с таких областей показал, что титан в них отсутствует (рисунок 3.19 б). Морфология поверхности излома также свидетельствует о локальном плавлении меди (рисунок 3.19 в). Данный эффект можно объяснить более высоким контактным сопротивлением композиционных агрегатов в материале на начальных стадиях спекания при прохождении электрического тока через еще пористую заготовку по сравнению с контактным сопротивлением между частицами составов

(3–5)об.% Ti_3SiC_2-Cu , описанными выше. Несмотря на наличие подвижной жидкой фазы в компакте, эффективного уплотнения материала 18об.% Ti_3SiC_2-Cu не происходит. По-видимому, это объясняется тем, что объем жидкой фазы, является недостаточным для того, чтобы в нем могли бы переориентироваться твердые агрегаты порошка.

Разделение фаз (медной матрицы и керамических частиц) не является единственным результатом плавления меди. Из рентгенограмм, представленных на рисунке 3.19 г следует, что в компакте после спекания присутствует продукт химического взаимодействия меди и силикокарбида титана – дефицитный по углероду карбид титана TiC_x .

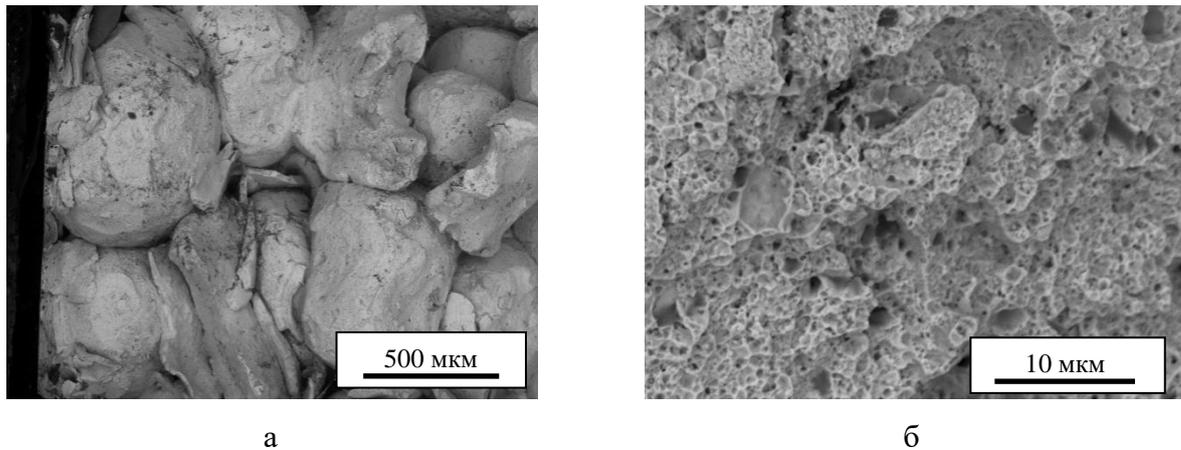


Рисунок 3.18 – Скол спеченного компакта 3об.% Ti_3SiC_2-Cu , полученного из порошковой смеси, обработанной при ускорении шаров $400 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$: а – образование перешейков между агрегатами, б – строение излома перешейка.

В таблице 3.2 представлены относительная плотность, твердость и электропроводность спеченных композитов, полученных из порошков Ti_3SiC_2-Cu , а также размер кристаллитов, параметр решетки и уровень микроискажений меди. Композит состава 3об.% Ti_3SiC_2-Cu , полученный из порошка, обработанного при ускорении шаров $200 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, был консолидирован до относительной плотности 95 %. Твердость композиционного материала составляет $135 \pm 5 \text{ HV}$. Области, обогащенные силикокарбидом титана (темные области на микрофотографиях) оказываются более твердыми ($HV_{25} = 150 \pm 10$), чем области с меньшим содержанием Ti_3SiC_2 ($HV_{25} = 115 \pm 7$). Хотя композит состава 5об.% Ti_3SiC_2-Cu имеет более равномерную микроструктуру по сравнению с композитом 3об.% Ti_3SiC_2-Cu (рисунок 3.15), его относительная плотность – 92 % – оказывается меньше плотности композита состава 3об.% Ti_3SiC_2-Cu . Несмотря на меньшую относительную плотность, спеченный материал 5об.% Ti_3SiC_2-Cu оказывается более твердым, что может объясняться более высоким объемным содержанием упрочняющей фазы и меньшим размером кристаллитов медной матрицы.

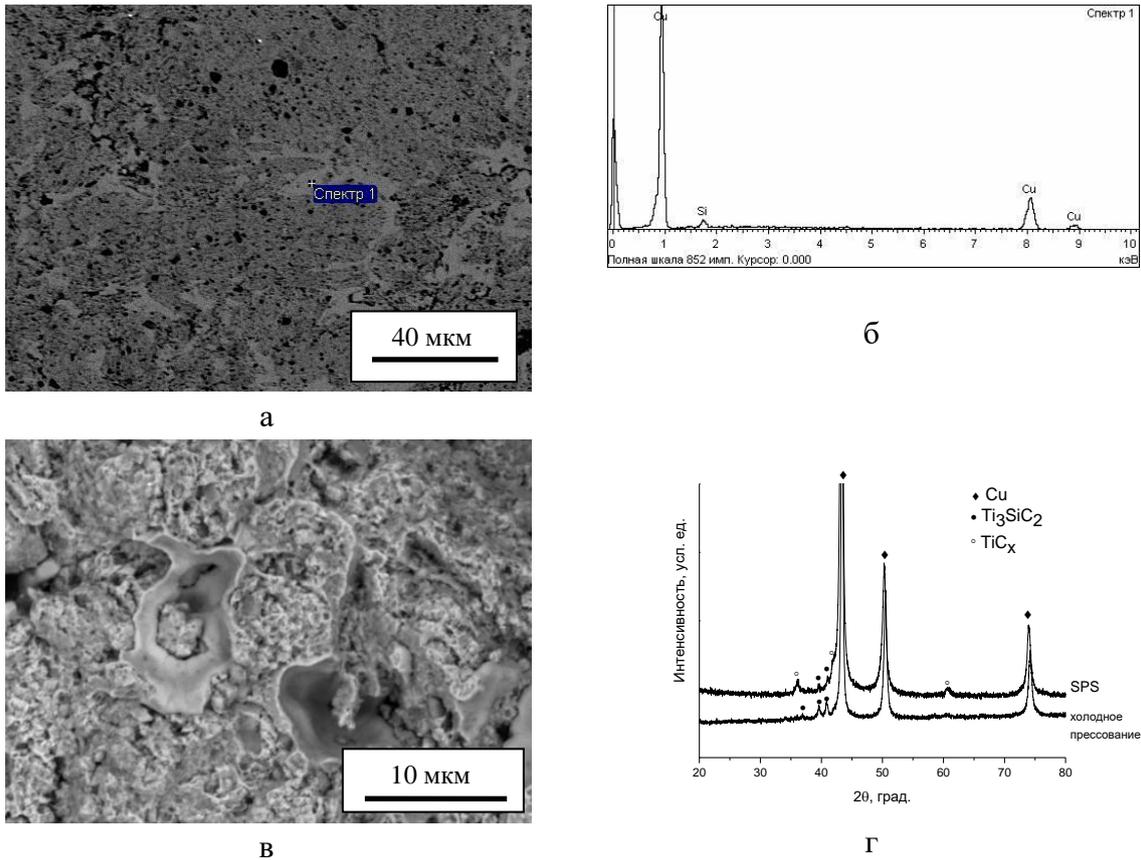


Рисунок 3.19 – Структура и фазовый состав материала, полученного электроискровым спеканием композиционного порошка 18об.% Ti_3SiC_2-Cu , обработанного при ускорении шаров $400 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$: а – структура компакта, б – элементный анализ светлых областей на (а), в – скол компакта, г – рентгенограммы компактов, полученных прессованием при комнатной температуре и электроискровым спеканием.

Композит состава 3об.% Ti_3SiC_2-Cu имеет относительную плотность после спекания, равную 92 %. Несмотря на то, что пустоты между крупными агрегатами при компактировании были заполнены частицами мелкой фракции, в материале остается пористость, которая, по-видимому, связана со структурой “связки”, которая образуется из мелких частиц. В композите 5об.% Ti_3SiC_2-Cu относительная плотность составляет только 89 %, что связано с присутствием незаполненных пустот между спеченными агрегатами.

Параметр решетки меди в исходном порошке электролитической меди составляет $3,615 \text{ \AA}$. Поскольку в системе Ti_3SiC_2-Cu возможно химическое взаимодействие, изменения параметра решетки меди могут служить индикатором происшедших химических реакций. Небольшое увеличение параметра решетки меди свидетельствует о возможном растворении в медной матрице титана или кремния в процессе механической обработки и/или спекания.

В композитах с содержанием Ti_3SiC_2 5 об. % размеры кристаллитов меньше, чем в композите с 3 об. % Ti_3SiC_2 . Эти факторы вносят соответствующий вклад в увеличение твердости композита 5об.% Ti_3SiC_2 -Cu. Композиты Ti_3SiC_2 -Cu, полученные в более интенсивных режимах механической обработки (при ускорении шаров $400 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$) проявляют более высокие значения твердости, более высокий уровень микроискажений решетки меди и меньший размер кристаллитов. Важно отметить, что сохранение малого размера кристаллитов металлов при компактировании является существенным преимуществом метода электроискрового спекания.

Таблица 3.2 – Относительная плотность D композитов, полученных электроискровым спеканием порошков Ti_3SiC_2 -Cu при $850 \text{ }^\circ\text{C}$, параметр решетки меди, размер кристаллитов меди, микроискажения решетки меди ε , электропроводность компактов $\sigma_{el}/\sigma_{elCu}$ (% от величины электропроводности отожженной меди) и твердость по Виккерсу (параметр решетки исходной меди (порошка) составляет $3,615 \text{ \AA}$)

Состав порошкового материала	Ускорение шаров, $\text{м}\cdot\text{с}^{-2}$	D , %	Параметр решетки меди, Å	Размер кристаллитов меди, нм	ε , %	$\sigma_{el}/\sigma_{elCu}$, %	Твердость по Виккерсу, HV
3об.% Ti_3SiC_2 -Cu	200	95	3,621	92	0,16	35±1	135±5
5об.% Ti_3SiC_2 -Cu	200	92	3,625	76	0,22	21±1	150±25
3об.% Ti_3SiC_2 -Cu	400	92	3,618	55	0,33	36±1	200±13
5об.% Ti_3SiC_2 -Cu	400	89	3,622	50	0,31	21±1	190±15
18об.% Ti_3SiC_2 -Cu	400	82	3,630	20	0,10	4±1	290±30

В таблице 3.3 приведены значения твердости композитов на основе меди, полученные в работах разных авторов. Композиты были получены механической обработкой в мельницах и спеканием, либо с использованием технологий плавления и кристаллизации. Значения твердости, полученные в данной работе, приведены в таблице 3.3 для сравнения. Анализ данных необходимо проводить, принимая во внимание несколько факторов: содержание частиц упрочняющей фазы, их размер и распределение в матрице, размер зерна матрицы и остаточную пористость. Твердость композитов (3–5)об.% Ti_3SiC_2 -Cu, спеченных из порошков, полученных с использованием обработки при ускорении шаров $200 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, выше, но сравнима с твердостью композитов, полученных технологиями плавления [287] или горячим прессованием [288] – методами, применение которых может приводить к росту зерна металлической матрицы композита. Твердость композита 5об.% Al_2O_3 -Cu, полученного в работе [289] методом электроискрового спекания, была равна 125 HV . Более высокое значение твердости композита в данной работе может объясняться сохранением мелкозернистой структуры меди. Размер кристаллитов меди в спеченном композите 3об.% Ti_3SiC_2 -Cu составляет 55 нм, а в композите

5об.% Ti_3SiC_2-Cu – 50 нм. Уровень микроискажений решетки оказывается практически одинаковым. Близкие значения микроискажений и размера кристаллитов проявляются в близких значениях твердости. В композите 3об.% Ti_3SiC_2-Cu среднее (определенное из 10 измерений в случайно выбранных точках) значение твердости составило $200\pm 13 HV$. При этом области, наследованные от крупных агрегатов композиционного порошка, оказались тверже ($227\pm 6 HV$), чем обогащенная силикокарбидом титана область “связки” ($182\pm 8 HV$). Твердость композита 5об.% Ti_3SiC_2-Cu составляет $190\pm 15 HV$.

Таблица 3.3 – Твердость по Виккерсу композитов на основе меди, упрочненных частицами, и *in situ* консолидированной меди (литературные данные и данные, полученные в настоящей работе)

Состав	Метод синтеза/обработки	Твердость по Виккерсу, HV	Источник
5об.% TiB_2-Cu	<i>in situ</i> синтез TiB_2 из элементов в расплаве меди	125	[287]
20об.% Al_2O_3-Cu	механическая обработка и горячее прессование под давлением	120	[288]
5об.% Al_2O_3-Cu	смешение и электроимпульсное спекание	125	[289]
Cu	<i>in situ</i> консолидация во время механической обработки в мельнице	230	[178]
2,5об.% Al_2O_3-Cu	<i>in situ</i> консолидация во время механической обработки в мельнице	225	[290]
2,5об.% Al_2O_3-Cu	<i>in situ</i> консолидация во время механической обработки в мельнице	250	[291]
(3–5)об.% Ti_3SiC_2-Cu	смешение при ускорении шаров $200 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ и электроискровое спекание	115–150	данная работа
(3–5)об.% Ti_3SiC_2-Cu	смешение при ускорении шаров $400 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ и электроискровое спекание	182–227	данная работа

Эти значения твердости примечательны тем, что они были получены в материалах, подвергнутых термическому воздействию – в спеченных материалах. В работах,

представленных в литературе, такая высокая твердость была найдена только у материалов на основе меди, консолидированных при механической обработке без операции спекания (таблица 3.3). Таким образом, при компактировании порошков, полученных высокоэнергетической механической обработкой в планетарной шаровой мельнице, методом электроискрового спекания удается сохранить малый размер кристаллитов медной матрицы и получить композиционные материалы с медной матрицей с повышенной твердостью.

В композиционных материалах могут сочетаться различные механизмы упрочнения [292–293]. В таблице 3.4 представлены оценки вкладов различных механизмов упрочнения в композитах (3–5об.%) Ti_3SiC_2-Cu . Предел текучести материала рассчитан из величин твердости, учитывая соотношение [294]

$$H=3\sigma, \quad (3.4)$$

где H – твердость материала, σ – предел текучести. Предел текучести меди составляет 80 МПа [294]. Величина упрочнения дисперсными частицами по механизму Орована [295] оценивалась как

$$\Delta\sigma = \varphi Gb/(L-d), \quad (3.5)$$

где φ – коэффициент, равный 2; G – модуль сдвига матрицы (модуль сдвига меди составляет 47,7 ГПа [296]); b – вектор Бюргерса матрицы (для меди вектор Бюргерса составляет 2,555 Å); L – расстояние между частицами, d – диаметр частиц. Расстояние между частицами рассчитывается как

$$L = d(\pi/6f)^{1/3}, \quad (3.6)$$

где f – объемная доля частиц. Расчеты проведены для дисперсных частиц размером 200 нм. Из данных таблицы 3.4 можно заключить, что наиболее существенным является суммарный вклад дислокационного и зернограничного упрочнения.

Таблица 3.4 – Механизмы упрочнения в композитах, полученных электроискровым спеканием композиционных порошков (3–5об.%) Ti_3SiC_2-Cu

Состав	Ускорение шаров, м·с ⁻²	Твердость по Виккерсу, МПа	Предел текучести (оценка), МПа	Вклад упрочнения, МПа	Упрочнение дисперсными частицами, МПа	Дислокационное и зернограничное упрочнение, МПа
3об.% Ti_3SiC_2-Cu	200	1350	450	370	70	300
5об.% Ti_3SiC_2-Cu	200	1500	500	420	110	310
3об.% Ti_3SiC_2-Cu	400	2000	670	590	70	520
5об.% Ti_3SiC_2-Cu	400	1900	630	550	110	440

Расчетные значения электропроводности для композитов составов 3об.% Ti_3SiC_2 -Cu, 5об.% Ti_3SiC_2 -Cu и 18об.% Ti_3SiC_2 -Cu, составляют 72, 63 и 31 % от электропроводности меди. Оценочный расчет проведен с учетом объемных долей фаз

$$\rho_c = V_1\rho_1 + V_2\rho_2, \quad (3.7)$$

где ρ_c – удельное электрическое сопротивление композита, V_i – объемная доля фазы, ρ_i – удельное электрическое сопротивление компонента. Значения электропроводности композитов, полученные в результате измерений (таблица 3.2), объясняются вкладом границ раздела в сопротивление, наличием дефектов в кристаллической структуре фаз, а также межфазным химическим взаимодействием. Следует отметить, что, несмотря на остаточную пористость, композиты, полученные из порошков, обработанных при ускорении шаров $400 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, сохраняют высокую электропроводность, что свидетельствует об эффективном спекании агрегатов между собой.

В композите 18об.% Ti_3SiC_2 -Cu наблюдалось резкое падение электропроводности относительно электропроводности меди и составов с меньшим содержанием Ti_3SiC_2 , что объясняется растворением кремния в меди. На растворение кремния в медной матрице указывает существенное увеличение параметра решетки меди (твердого раствора на основе меди). Растворение кремния в медной матрице подтверждается и данными микроанализа, согласно которым в областях, не содержащих титана, обнаруживается кремний в концентрации до 11 масс. %.

Таким образом, путем подбора условий механической обработки смесей (3–5об.%) Ti_3SiC_2 -Cu удастся получить композиционные порошки, спекание которых приводит к консолидированным материалам с высокой относительной плотностью (92-95 %). Полученные материалы сохраняют высокую электропроводность (21-36 % от электропроводности меди) и представляют интерес для электротехнических применений. Образование жидкой фазы при спекании данных композитов следует избегать, так как расплав меди активно взаимодействует с Ti_3SiC_2 , что приводит к резкому падению электропроводности материала. Будет ли иметь место локальное плавление меди при электроискровом спекании, определяется морфологическими особенностями композиционных агрегатов.

3.1.3 Синтез и компактирование бориды никеля Ni_3B : сравнительный анализ структуры и свойств материалов, полученных реакционным электроискровым спеканием и спеканием продукта теплового взрыва

Бориды никеля представляют интерес в качестве материалов для изготовления саморегулирующихся нагревательных элементов, поскольку их сопротивление возрастает с

ростом температуры [297]. Из-за большой разницы в температурах плавления никеля и бора, бориды никеля сложно получить с использованием жидкофазных процессов. Поэтому для синтеза данных соединений и материалов на их основе используют твердофазные методы [298–299].

Нами впервые осуществлены синтез и компактирование бориды никеля Ni_3B методом электроискрового спекания [300]. Рассмотрены два подхода для получения спеченных материалов на основе Ni_3B : реакционное электроискровое спекание смеси $3Ni-B$, подвергнутой предварительной механической обработке, и получение Ni_3B методом теплового взрыва в механически обработанной порошковой смеси с последующим компактированием полученного продукта при помощи электроискрового спекания.

Энтальпия образования Ni_3B составляет $-100 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [301]. Соответственно, состав $3Ni+B$ относится к низкокалорийным экзотермическим системам, и проведение СВС бориды никеля Ni_3B в режиме волнового горения затруднительно. Для получения данного соединения может быть использован метод теплового взрыва, заключающийся в протекании экзотермической реакции во всем объеме порошковой реакционной смеси при ее контролируемом нагреве. Для многих экзотермических систем существует проблема присутствия нескольких фаз в образующихся продуктах в случае использования для проведения синтеза традиционных порошковых смесей. Как было показано в работах Филимонова с соавторами на примерах получения монофазных Ni_3Al [302] и Ti_3Al [303] из порошковых смесей $Ni-Al$ и $Ti-Al$, фазовый состав продуктов теплового взрыва зависит от времени предварительной механической активации реакционных смесей в высокоэнергетической мельнице.

Эксперименты по электроискровому спеканию проводили с использованием реакционной смеси $3Ni-B$ и продукта теплового взрыва, содержащего Ni_3B в качестве основной фазы. Для приготовления исходной смеси были использованы порошок никеля электролитический никеля (ПНЭ1, 99,5 %) и порошок кристаллического бора (Б-99А, 99,3 %). Для проведения синтеза были приготовлены порошковые смеси $3Ni-1,1B$. Для равномерного перемешивания реагентов и получения монофазного продукта Ni_3B смесь порошков $3Ni-B$ подвергали предварительной механической обработке в мельнице. Превышение содержания бора в 10 % в смеси по сравнению со стехиометрическим количеством обусловлено потерями этого компонента за счет его преимущественного налипания на стенки барабанов и шары мельницы во время механической обработки. Механическую обработку реакционных смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением с использованием стальных барабанов и шаров. Условия механической обработки: объем барабанов – 160 см^3 , диаметр шаров – 8 мм, масса шаров в каждом барабане – 200 г, масса загружаемой порошковой

смеси – 10 г. Центробежное ускорение шаров составляло $400 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$. Для предотвращения окисления порошковых материалов барабаны с образцами заполняли аргоном. После механической обработки образцы выгружали из барабанов в боксе с аргоновой атмосферой. Время механической обработки смесей, использованных в экспериментах по компактированию, составляло 7 мин. Выбор продолжительности механической обработки основан на результатах предварительно проведенных исследований зависимости фазового состава продукта теплового взрыва от времени обработки (диапазон 1–10 мин) и соответствует минимальному времени обработки, необходимому для преимущественного образования фазы Ni_3B в продукте теплового взрыва.

Синтез бориды никеля проводили в режиме динамического теплового взрыва. Реакцию проводили в реакторе, сконструированном на основе индукционной тигельной электропечи ИЛТ-0.0005/1.0–22–И1 (ЗАО НПП «ЭПОС», НГТУ). В печи медный трубчатый водоохлаждаемый индуктор нагревает графитовый тигель, в который помещается алундовый тигель с образцом. Для проведения синтеза порошки реакционной смеси прессовали при комнатной температуре до относительной плотности 0,35–0,40. Мощность печи составляла 1 кВт, частота тока индуктора – 22 кГц. Скорость нагрева и температуру печи контролировали с использованием блока управления. Для записи термограмм использовались вольфрам-рениевые термопары (ВАР 5/ВР 20) диаметром 100 мкм. Сигнал с термопары поступал на аналого-цифровой преобразователь ЛА-2USB-14 и далее на компьютер. Перед нагревом образцов реактор продували аргоном, что позволяло избежать окисления нагреваемых материалов. Скорость нагрева образцов составляла $35 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Компактные материалы были получены методом электроискрового спекания в вакууме с использованием установки *SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония)*. Спекание реакционных смесей и продукта теплового взрыва проводили в графитовой пресс-форме диаметром 10 мм с использованием пуансонов из вольфрама. Для защиты пресс-формы и пуансонов от воздействия спекаемого материала использовалась графитовая фольга. Средняя скорость нагрева составляла $50 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$, максимальная температура – $800 \text{ }^\circ\text{C}$, время выдержки при максимальной температуре – 3 мин. В течение всего цикла спекания поддерживалось одноосное давление 40 МПа. Относительная плотность полученных компактов была определена путем измерений массы и размеров образца после удаления графитовой бумаги; теоретическая плотности материала была рассчитана с учетом присутствия примесной фазы Ni_2B (1 и 4 масс. % для продукта реакционного спекания и спекания продукта теплового взрыва [300]). Рентгенограммы порошков и спеченных материалов были получены при помощи дифрактометра *D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия)* с использованием $Cu \text{ K}\alpha$ излучения. Оценка количества Ni_2B получена из данных количественного фазового анализа в программе

PowderCell 2.4. Микроструктурные исследования были проведены с использованием растрового электронного микроскопа *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope* (Япония). Удельное электрическое сопротивление полученных материалов измеряли при помощи четырехэлектродной схемы с использованием прибора *Hewlett Packard 4284A Precision* в диапазоне частот 20 Гц–1 МГц на воздухе при комнатной температуре. На исследуемые образцы были нанесены электроды из серебряной пасты. Твердость по Виккерсу измеряли при помощи прибора *DuraScan 50 (EMCO-TEST, Австрия)* с приложенной нагрузкой 200 г. Значение твердости определяли как среднее из измерений в 10 случайно выбранных точках на поперечных шлифах спеченных образцов.

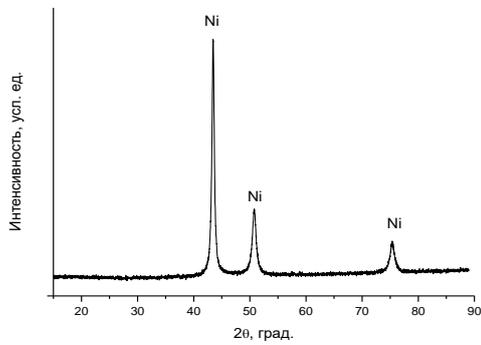
На рисунка 3.20 а представлена рентгенограмма порошковой смеси $3Ni-B$ после механической обработки в течение 7 мин. Рефлексы никеля уширены, что объясняется уменьшением размера кристаллитов в процессе механической обработки. Рефлексы кристаллического бора на рентгенограмме отсутствуют вследствие малой интенсивности отражений по сравнению с отражениями от никеля. В процессе механической обработки не происходит образования боридов никеля, что позволяет считать последующее спекание данной смеси реакционным. Из рентгенограммы, представленной на рисунке 3.20 б, следует, что в результате реакции теплового взрыва в порошковой смеси наряду с фазой Ni_3B образуется фаза Ni_2B . Согласно оценке, содержание фазы Ni_2B в продукте теплового взрыва составляет 9 масс. %. Из термограммы теплового взрыва (рисунок 3.20 в) следует, что в порошковой реакционной смеси интенсивная реакция с выделением тепла начинается уже при 250 °C, а максимальная температура реакции составляет 930 °C [300].

Порошковые агрегаты $3Ni-B$ после механической обработки и частицы продукта теплового взрыва имеют плотную структуру (рисунок 3.20 г-д). В агрегатах реакционной смеси можно различить темные включения, соответствующие областям, обогащенным бором.

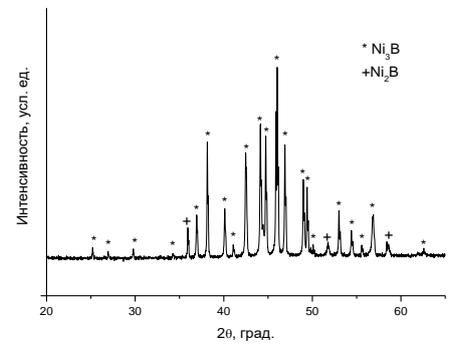
Рентгенограммы материалов, полученных спеканием продукта теплового взрыва и реакционной смеси, представлены на рисунке 3.21. Рефлексы бориды никеля Ni_3B , образующегося при реакционном электроискровом спекании более широкие, чем рефлексы Ni_3B , полученного спеканием продукта теплового взрыва, и имеют асимметричную форму. Данный факт указывает на более дефектную структуру бориды никеля, полученного реакционным спеканием, по сравнению с боридом никеля, спеченным из продукта теплового взрыва, что объясняется более длительным суммарным пребыванием материала в условиях повышенных температур в случае проведения синтеза и компактирования по схеме «тепловой взрыв-спекание».

Различия проявляются и в относительной плотности образцов: компакт, полученный реакционным спеканием, имеет относительную плотность, равную 93 %, в то время как

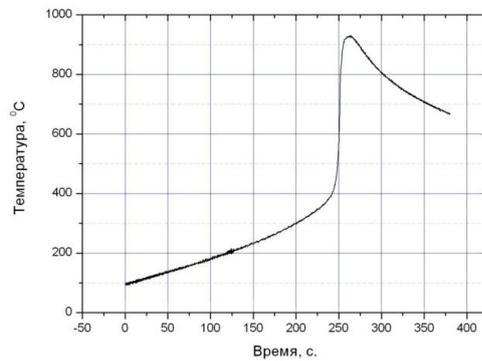
спекание продукта теплового взрыва приводит к формированию компакта с относительной плотностью 89 %. Таким образом, метод приготовления спекаемого порошка оказывает влияние на фазовый состав и относительную плотность компактов, полученных электроискровым спеканием.



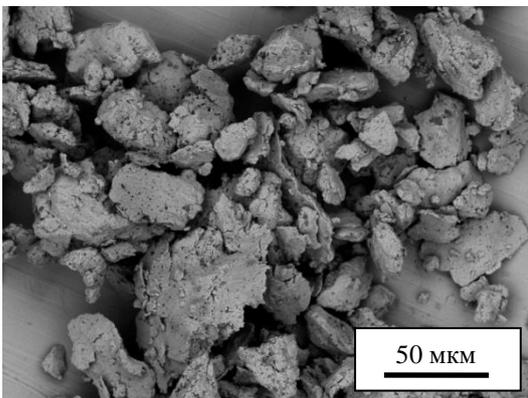
а



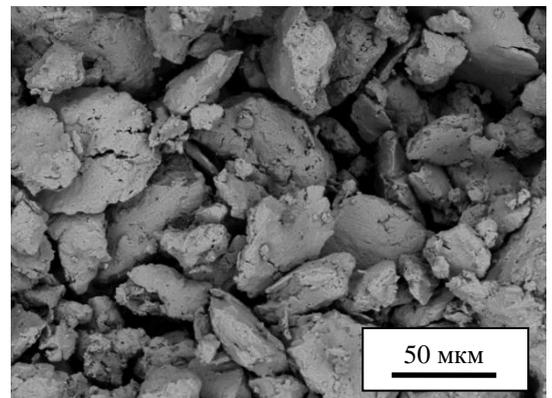
б



в



г



д

Рисунок 3.20 – Рентгенограммы смеси порошков $3Ni-B$ после механической обработки (а) и продукта теплового взрыва (б), термограмма процесса теплового взрыва в механически

обработанной порошковой смеси $3Ni-B$ (в), морфология порошков $3Ni-B$ после механической обработки (г) и продукта теплового взрыва (д). Микрофотографии сняты в режиме обратно-рассеянных электронов

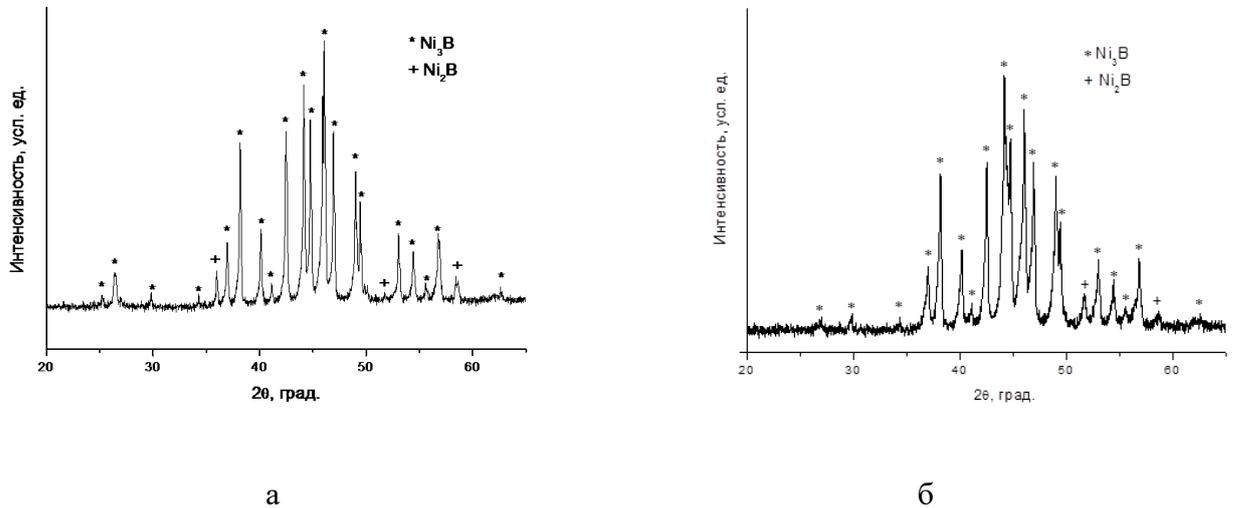


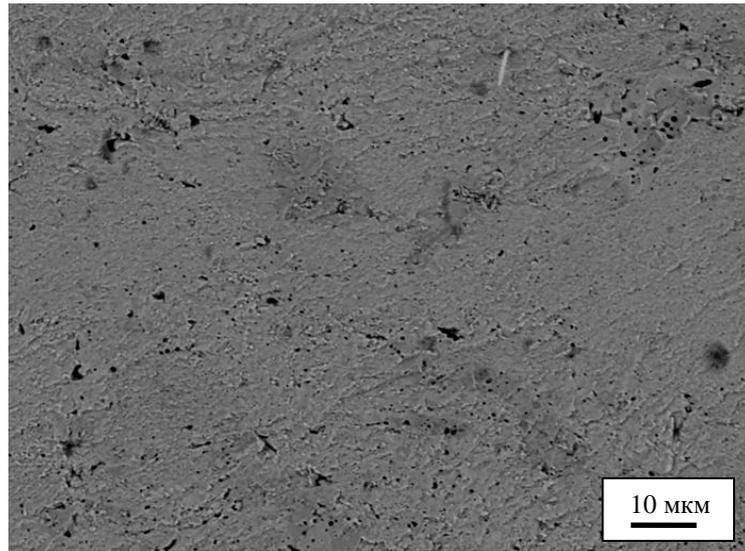
Рисунок 3.21 – Рентгенограммы компактов, полученных электроискровым спеканием продукта теплового взрыва (а) и реакционной смеси $3Ni-B$ (б). Температура спекания $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из микрофотографий скола компактов (рисунок 3.22) видно, что размер зерен в материале, полученном спеканием продукта теплового взрыва, составляет 2–3 мкм, а в материале, полученном реакционным спеканием, имеет величину порядка 1 мкм. Ограниченный рост зерен боридов никеля объясняется малым временем выдержки при максимальной температуре при электроискровом спекании.

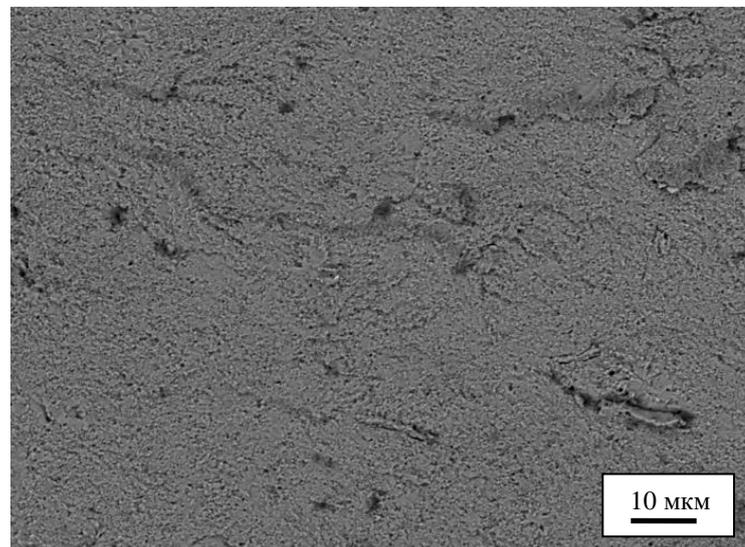
Полученные значения твердости спеченных материалов хорошо согласуются с данными ранее опубликованных работ [304–305], в которых материалы на основе боридов никеля были получены другими способами. Твердость компактов, полученных реакционным спеканием смеси $3Ni-B$ ($1150\pm 15\text{ HV}$), несколько выше, чем компактов, полученных спеканием продукта теплового взрыва ($1100\pm 15\text{ HV}$). Удельное электрическое сопротивление спеченных материалов имеет величину порядка $10^{-3}\text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Полученные результаты представляют интерес с точки зрения широко обсуждаемого в литературе вопроса сравнения реакционного электроискрового спекания и электроискрового спекания порошков готовых (ранее синтезированных) продуктов. Преимущества реакционного процесса для получения и уплотнения однофазных боридов гафния и тантала HfB_2 и TaB_2 электроискровым спеканием обсуждаются в работе [306]. Более высокие относительные плотности спеченных материалов при реакционном процессе авторы связывают с вкладом

теплоты экзотермической реакции в процесс уплотнения материала. В данной работе преимущества реакционного электродискрового спекания впервые показаны для процесса получения компактного бориды никеля Ni_3B из порошковой смеси $3Ni-B$. Электродискровое спекание реакционной механически обработанной смеси $3Ni-B$ позволяет сократить число операций по сравнению с процессом, основанным на спекании продукта теплового взрыва этой же смеси, и получить материал с меньшей остаточной пористостью, меньшим содержанием фазы Ni_2B и более высокой твердостью.



а



б

Рисунок 3.22 – Микрофотографии скола компактов, полученных методом электродискрового спекания из продукта теплового взрыва (а) и реакционной смеси $3Ni-B$ (б)

3.2 Формирование покрытий при детонационном напылении химически реагирующих систем

Как было отмечено в главе 1, химические превращения материалов при детонационном напылении оставались малоизученными до последнего времени. Композиционные покрытия и покрытия со слоистой структурой получали с использованием отдельной подачи компонентов в ствол детонационной пушки [307]. Выявление возможностей получения покрытий с фазовым составом и микроструктурой, не достижимыми напылением смесей порошков или напылением с отдельной подачей компонентов, стимулировало наш интерес к исследованию химических превращений материалов различной природы (металлов, интерметаллидов, оксидов, металлокерамических композитов, металл-углеродных смесей) при детонационном напылении. Результаты исследований представлены в серии работ [282, 308–323]. Эксперименты, результаты которых представлены в данном разделе и в последующих разделах, проводились с использованием детонационного комплекса *CCDS2000* Института гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН.

3.2.1 Реакционное поведение титана при детонационном напылении. Зависимость фазового состава и микроструктуры покрытий от условий напыления

Выбор титана в качестве материала для исследования зависимости состава и структуры покрытий от условий напыления обусловлен высокой реакционной способностью титана по отношению к кислороду, азоту и углероду. В термическом напылении титана основным вопросом, который находит отражение в исследованиях, является *in situ* нитрирование – взаимодействие с азотом в процессе напыления с образованием нитридов титана [163]. Некоторые аспекты взаимодействия титана с продуктами детонации были отражены в работах [166, 324]. Нами впервые исследовано реакционное поведение титана в условиях детонационного напыления, изменяемых в широком диапазоне. Варьируемыми параметрами выступали соотношение O_2/C_2H_2 , количество взрывчатой смеси, расстояние до подложки и природа газа-носителя (воздух, азот). Эксперименты проводили как в условиях образования только газообразных продуктов детонации, так в условиях неполного сгорания ацетилена [155–156]. В условиях недостатка кислорода происходит неполное сгорание ацетилена по реакции



Для реализации восстановительных условий напыления с образованием углерода в результате неполного сгорания было выбрано соотношение $O_2/C_2H_2=0,7$. Меньшее содержание кислорода представляется нецелесообразным из-за малой теплотворной способности смеси, при

использовании которой возникают проблемы недостаточного для формирования покрытий нагрева частиц порошка. Реакцию горения ацетилена в смеси с соотношением $O_2/C_2H_2=1$, можно упрощенно записать в виде



С учетом того, что в смеси $0.7O_2 + 1C_2H_2$ реакции будут протекать параллельно по двум указанным схемам, было определено количество углерода, образующегося при сгорании смеси с $O_2/C_2H_2=0.7$: из 1 моль C_2H_2 образуется 1,2 моль углерода. Расчет показывает, что масса углерода, содержащегося в детонационной газовой смеси (на один выстрел), равна 34 мг при заполнении ствола, равном 30 %, соотношении $O_2/C_2H_2=0,7$, длине ствола 1000 мм и диаметре ствола 20 мм. Масса вбрасываемого порошка титана составляла 40 мг. Для образования фазы карбида титана TiC стехиометрического состава масса углерода должна составлять 25 % от массы титана. Таким образом, образующийся углерод, находится в избытке относительно титана. Теоретическое содержание углерода в покрытии не достигается, так как только часть углерода оказывается захваченной частицами металла.

Для проведения сравнительного анализа были получены и исследованы покрытия при более высоких значениях O_2/C_2H_2 (1,1, 1,5, 2,5). Количество взрывчатой смеси варьировали в пределах от 25 до 60 об. % [309–310, 314, 317]. Для получения покрытий использовали порошок титана ПТОМ-2 (98 %). Морфология частиц порошка титана показана на рисунке 3.23. Напыление осуществляли на титановую подложку. Напыленные слои были исследованы при помощи рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Рентгеновские исследования проводили с помощью рентгеновского дифрактометра *D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия)* с использованием *Cu Ka* излучения. Для серии образцов был проведен количественный рентгенофазовый анализ и определены размеры кристаллитов фаз в покрытиях. Для этого был проведен полнопрофильный анализ соответствующих рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы *TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Германия)*. Рентгенограммы обрабатывали с использованием пакета программного обеспечения *DIFRACplus*. Для проведения фазового анализа покрытий, полученных при напылении порошка титана, использовали следующие *PDF* карточки: *Ti* (00-044-1294), *TiN_{0.3}* (00-041-1352), *TiN* (00-038-1420), *TiC_{0.3}N_{0.7}* (00-042-1488), *TiC* (00-032-1383), *TiN_{0.22}O_{0.78}* (04-001-9292), *Ti₂O₃* (00-089-4746), *TiO₂* (00-021-1276) и *TiO* (00-008-0117). Растровую электронную микроскопию проводили на микроскопе *Hitachi-3400S* (Япония). На шлифах поперечных сечений покрытий были проведены измерения твердости по Виккерсу на приборе *DuraScan 50 (EMCO-TEST, Австрия)* при нагрузке 300 г. Значение твердости приводится как среднее из 10 измерений. Доверительный интервал рассчитывали для доверительной вероятности 0,95.

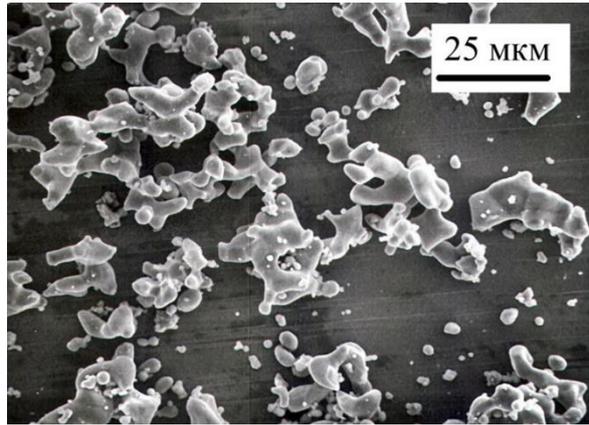


Рисунок 3.23 – Морфология порошка титана марки ПТОМ-2

В таблице 3.5 приведен фазовый состав покрытий, образующихся в различных условиях напыления. Внешний вид поверхности покрытий представлен на рисунке 3.24. Покрытия, содержащие оксиды титана, имеют синеватый оттенок (*Ti-2*), покрытия, состоящие из карбонитридов титана, имеют серый цвет (*Ti-6*, *Ti-7*), а присутствие нитрида титана *TiN* придает покрытиям желтоватый оттенок (*Ti-12*).

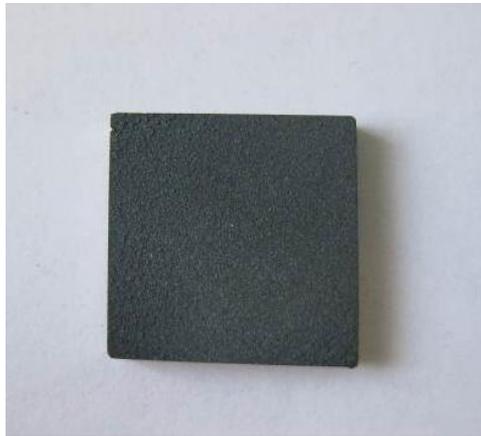
На рисунках. 3.25–3.27 представлены рентгенограммы слоев, сформированных напылением порошка титана в различных условиях. Рентгенограммы сгруппированы с учетом сходного фазового состава серий образцов. Из рентгенограмм, представленных на рисунке 3.25, видно, что титан проявляет высокую химическую активность по отношению к кислороду в условиях детонационного напыления при $O_2/C_2H_2=2,5$. В таблице 3.6 представлены результаты определения количественного фазового состава напыленных слоев из данных рентгеновских данных, размера кристаллитов фаз и твердости покрытий по Виккерсу для образцов, соответствующих условиям *Ti-1–Ti-7* (нумерация соответствует таблице 3.5).

Содержание титана в образцах покрытий *Ti-1* и *Ti-2* составляет 5 масс. %. При использовании азота в качестве газа-носителя и при $O_2/C_2H_2=1,1$ основным продуктом взаимодействия титана с компонентами газовой фазы является нитрид титана *TiN* (рисунок 3.26, таблица 3.6). При введении азота во взрывчатую смесь формируются слои с повышенным содержанием нитрида титана *TiN* (рисунок 3.26). При напылении титана в условиях неполного сгорания ацетилена образуются карбонитриды титана $TiN_\nu C_w$, где $\nu+w \leq 1$ (рисунок 3.27). Источником азота в этом случае является газ-носитель N_2 .

Для более удобного анализа положения рефлексов на рисунке 3.28 показана область углов $2\theta=34-36^\circ$ рентгенограмм образцов покрытий *Ti-1* и *Ti-3–Ti-8*. Смещение соответствующих рефлексов в область меньших углов в *Ti-6*, *Ti-7* и *Ti-8* свидетельствуют о образовании фаз $TiN_\nu C_w$, так как внедрение углерода в решетку нитрида титана *TiN* приводит к

росту параметра решетки кристаллической структуры [325]. Эксперименты с использованием воздуха и азота в качестве газа-носителя показали, что в случае воздуха в покрытии наряду с нитридами TiN и $TiN_{0.3}$ присутствуют оксинитриды титана TiN_xO_y даже при напылении в сильно восстановительном режиме по соотношению O_2/C_2H_2 ($Ti-9$, $Ti-10$), и только с использованием азота можно получить углеродсодержащие фазы TiC и TiC_vN_w в покрытии.

С увеличением объема взрывчатой смеси увеличивается как тепловое, так и химическое воздействие продуктов детонации на напыляемый материал. Из сравнения фазового состава образцов $Ti-6$ и $Ti-7$ следует, что увеличение объема взрывчатой смеси от 40 до 50 % от объема ствола приводит к резкому увеличению количества продуктов реакций титана с продуктами детонации и газом носителем.



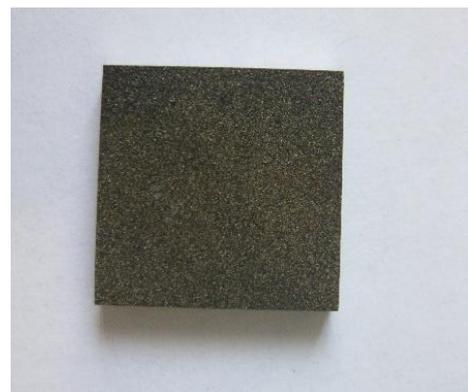
Ti-2



Ti-6



Ti-7



Ti-12

Рисунок 3.24 – Внешний вид напыленных слоев, полученных из порошка титана в различных условиях детонационного напыления (площадь образцов 15×15 мм²), нумерация образцов соответствует таблице 3.5

Таблица 3.5 – Условия детонационного напыления порошка титана. При напылении *Ti-5*, *Ti-13* и *Ti-14* азот вводили в смесь $O_2 + C_2H_2$, содержание азота в полученной смеси составляло 33 об. %

№ образца	O_2/C_2H_2	Расстояние до подложки, мм	Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола	Газ-носитель	Фазы в покрытии
<i>Ti-1</i>	1,1	100	30	воздух	<i>Ti</i> , TiN_xO_y , TiO , Ti_2O_3
<i>Ti-2</i>	2,5	100	30	воздух	<i>Ti</i> , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2
<i>Ti-3</i>	1,1	10	30	N_2	TiN , $TiN_{0.3}$
<i>Ti-4</i>	1,1	10	40	N_2	TiN , $TiN_{0.3}$
<i>Ti-5</i>	67 об. % ($C_2H_2 + O_2(1,1)$)+ 33 об. % N_2	10	60	N_2	TiN , $TiN_{0.3}$
<i>Ti-6</i>	0,7	10	40	N_2	TiN_vC_w
<i>Ti-7</i>	0,7	10	50	N_2	TiN_vC_w , TiC
<i>Ti-8</i>	0,7	100	50	N_2	<i>Ti</i> , TiN_vC_w , TiC , TiN , $TiN_{0.3}$
<i>Ti-9</i>	0,7	10	30	воздух	<i>Ti</i> , TiN_xO_y , TiN , $TiN_{0.3}$
<i>Ti-10</i>	0,7	100	30	воздух	<i>Ti</i> , TiN_xO_y , TiN , $TiN_{0.3}$
<i>Ti-11</i>	1,1	10	25	воздух	<i>Ti</i> , TiN_xO_y , Ti_2O_3
<i>Ti-12</i>	1,1	100	25	воздух	<i>Ti</i> , TiN_xO_y , Ti_2O_3
<i>Ti-13</i>	67 об. % ($C_2H_2 + O_2(1,1)$)+ 33 об. % N_2	10	50	N_2	<i>Ti</i> , TiN
<i>Ti-14</i>	67 об. % ($C_2H_2 + O_2(1,1)$)+ 33 об. % N_2	100	50	N_2	<i>Ti</i> , TiN
<i>Ti-15</i>	1,5	10	30	воздух	<i>Ti</i> , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5
<i>Ti-16</i>	1,5	100	30	воздух	<i>Ti</i> , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5

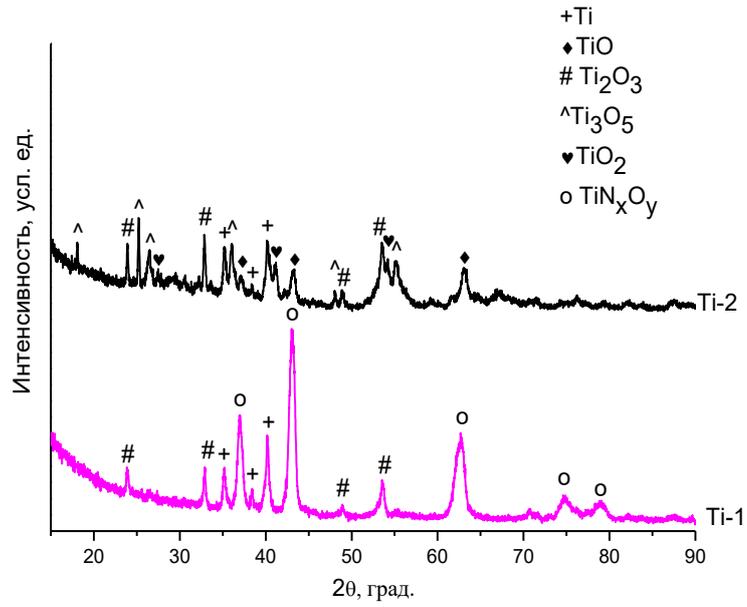


Рисунок 3.25 – Рентгенограммы напыленных слоев *Ti-1* и *Ti-2*, нумерация образцов соответствует таблице 3.5

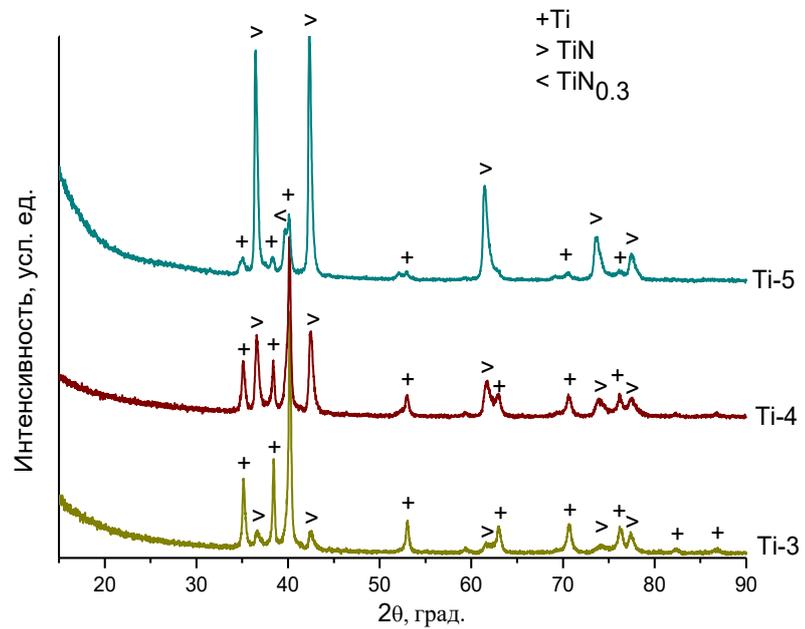


Рисунок 3.26 – Рентгенограммы напыленных слоев *Ti-3*, *Ti-4* и *Ti-5*, нумерация образцов соответствует таблице 3.5

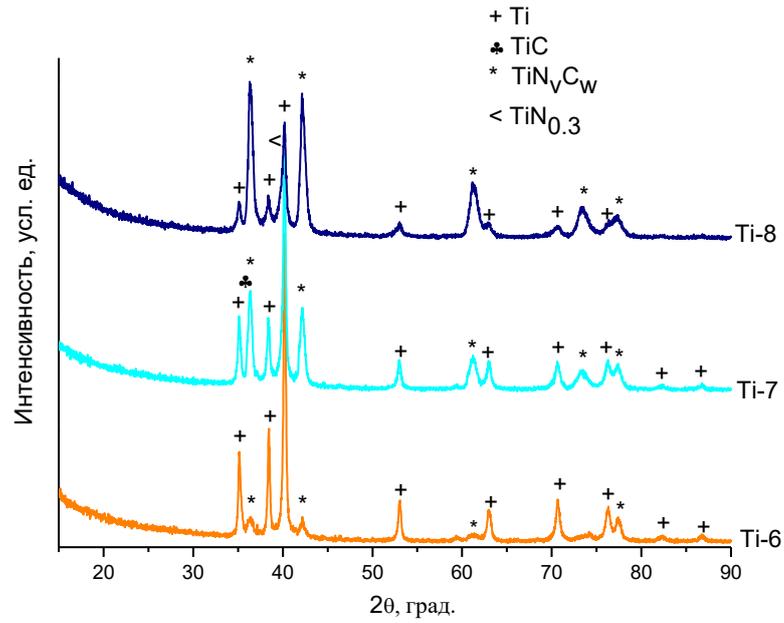


Рисунок 3.27 – Рентгенограммы напыленных слоев *Ti-6*, *Ti-7* и *Ti-8*, нумерация образцов соответствует таблице 3.5

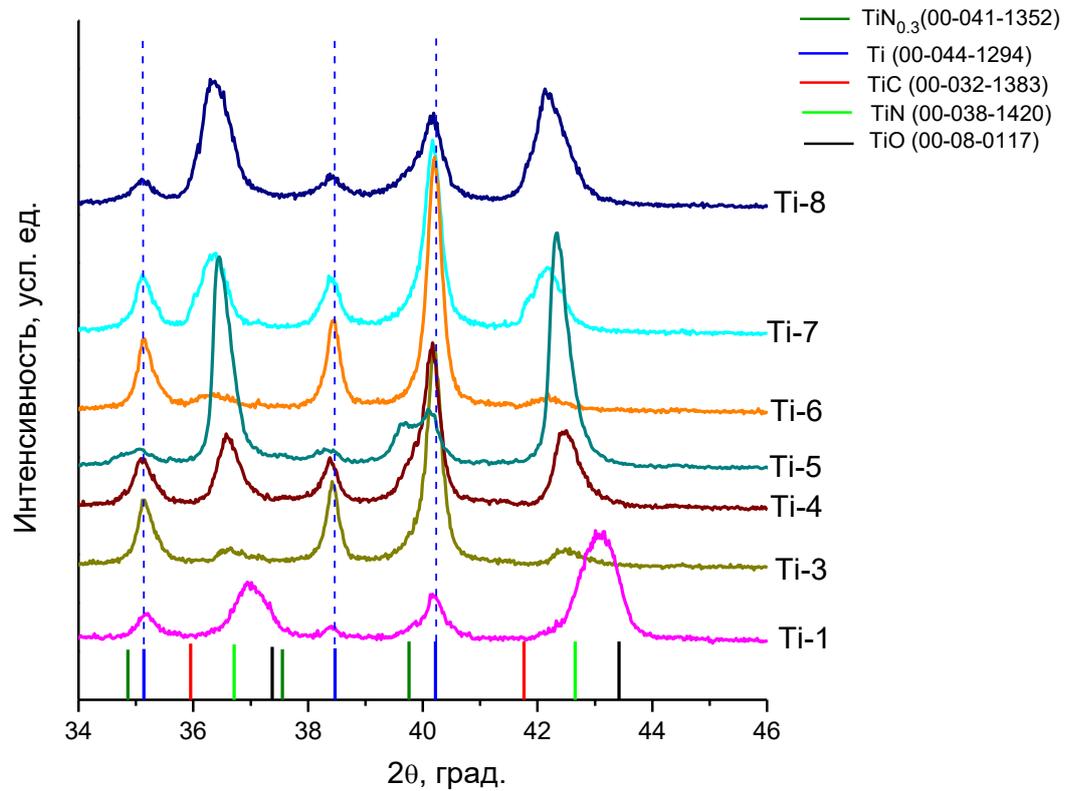


Рисунок 3.28 – Область 34–36° рентгенограмм напыленных слоев *Ti-1* и *Ti-3–Ti-8*, нумерация образцов соответствует таблице 3.5. Вертикальные пунктирные линии проведены для того, чтобы показать смещение рефлексов фаз с кубической решеткой – *TiO*, *TiN*, *TiC*

Полученные результаты характеризуются уникальностью и новизной, так как *in situ* синтез карбидных фаз в покрытиях в работах других авторов проводился с введением углерода в напыляемый порошок, а не с использованием углерода, образующегося в ходе неполного сгорания топлива [326-327]. Роттгер с соавторами [327] синтезировали карбид титана TiC в стальной матрице, используя порошки высокоуглеродистой стали и сплава $Fe-Ti$ в процессе высокоскоростного газопламенного напыления. Кавакита с соавторами [328] указывали на возможность уменьшения окисления титана при высокоскоростном газопламенном напылении путем разбавления продуктов сгорания топлива азотом, но не рассматривали восстановительные режимы напыления. Получение керамических титансодержащих фаз за счет *in situ* химических реакций металлического порошка в разогретом состоянии с продуктами детонации показывает, что формирование керамических покрытий возможно при использовании реакционноспособных металлов в качестве исходного материала для напыления.

Таблица 3.6 – Концентрация фаз в детонационных покрытиях, полученных напылением порошка титана, размер кристаллитов фаз и твердость покрытий по Виккерсу

№ образц а	<i>Ti</i>		Фазы, образовавшиеся в процессе напыления			Твердость по Виккерсу, <i>HV</i>
	Содержание, масс. %	Размер кристаллитов, нм	Концентрация, масс. %	Размер кристаллитов, нм		
<i>Ti-1</i>	5	40	TiN_xO_y	45	20	570±50
			TiO	30	25	
			Ti_2O_3	20	30	
<i>Ti-2</i>	5	30	TiO	–	–	830±130
			Ti_2O_3	–	–	
			Ti_3O_5	–	–	
			TiO_2	–	–	
<i>Ti-3</i>	55	40	TiN	40	20	110±25
			$TiN_{0,3}$	5	30	
<i>Ti-4</i>	20	40	TiN	75	20	360±40
			$TiN_{0,3}$	5	20	
<i>Ti-5</i>	5	30	TiN	90	35	330±50
			$TiN_{0,3}$	5	25	
<i>Ti-6</i>	70	40	TiN_vC_w	30	20	160±40
<i>Ti-7</i>	25	30	TiN_vC_w	70	20	330±50
			TiC	5	80	
<i>Ti-8</i>	10	30	TiN_vC_w	40	30	360±60
			TiC	5	80	
			TiN	40	25	
			$TiN_{0,3}$	5	10	

Известно, что дистанция напыления оказывает влияние на коэффициент использования порошка, при этом зависимость не является монотонной [329]. Было установлено, что расстояние до подложки (дистанция напыления) оказывает влияние и на фазовый состав покрытий. Так, например, в образце *Ti-11* сохранилось больше металлического титана, чем в *Ti-12* (рисунок 3.29). В то же время в образце *Ti-13* содержание продукта взаимодействия – нитрида титана *TiN* – оказывается более высоким, чем в образце *Ti-14* (рисунок 3.30). Таким образом, при напылении с дистанцией 100 мм содержание продуктов реакций может как выше, так и ниже, чем в случае напыления при дистанции 10 мм.

Влияние дистанции напыления в качестве параметра управления процессом объясняется возможностью изменения времени пребывания частиц в облаке продуктов детонации и газаносителя, а, следовательно, и времени на протекание реакционного взаимодействия металла с компонентами облака.

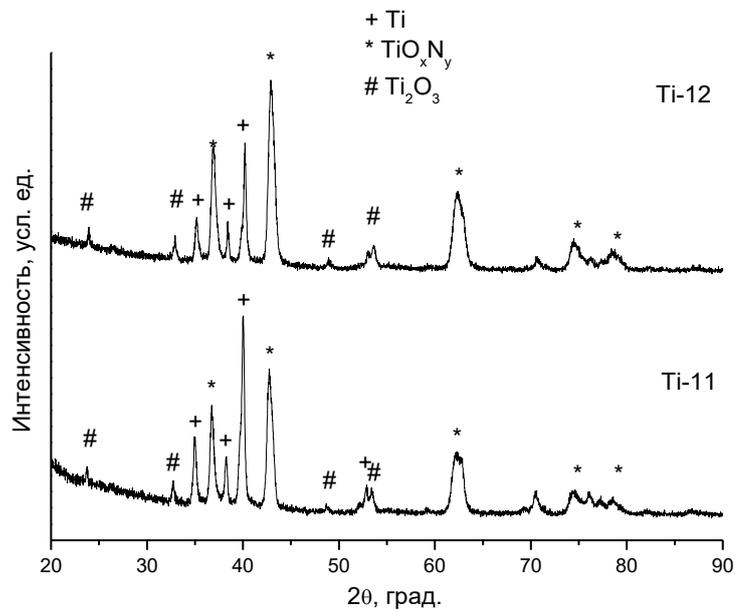


Рисунок 3.29 – Рентгенограммы напыленных слоев *Ti-11* и *Ti-12*, нумерация образцов соответствует таблице 3.5

Следует отметить и возможность действия эффекта противоположного характера – эффекта “очистения” металла от керамических включений при ударе частиц о подложку (диспергирование композиционных частиц, сопровождающееся их разделением на фазы при существенной доле расплава); данный эффект наиболее заметен в случае частиц, прошедших большее расстояние до подложки вследствие их дополнительного разогрева из-за тепла догорания монооксида углерода *CO*, содержащегося в облаке.

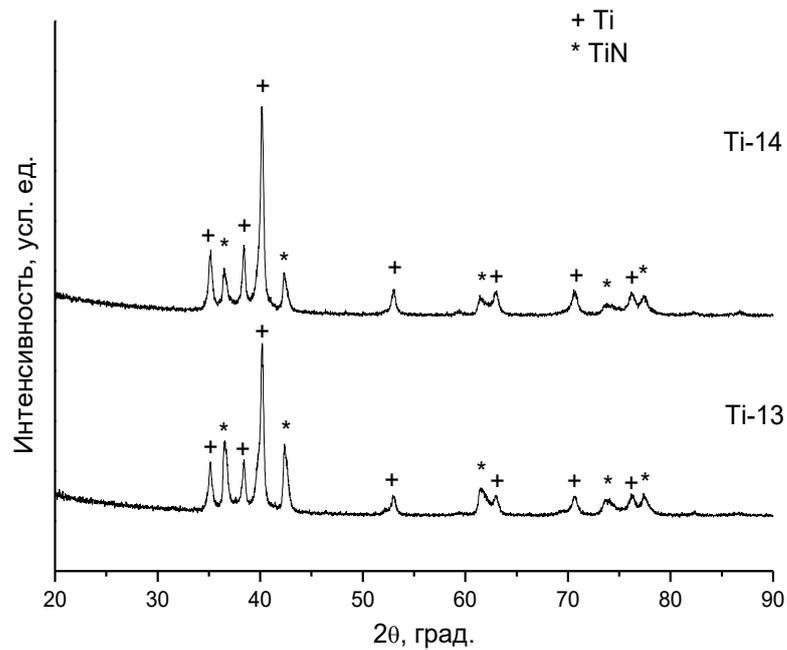


Рисунок 3.30 – Рентгенограммы напыленных слоев *Ti-13* и *Ti-14*, нумерация образцов соответствует таблице 3.5

Размер кристаллитов титана и керамических фаз составляет несколько десятков нанометров, что свидетельствует о протекании неравновесных процессов при формировании покрытий (таблица 3.6).

На рисунке 3.31 и рисунках 3.33–3.34 показаны микрофотографии поперечного сечения покрытий (общий вид покрытия, снятый в режиме вторичных электронов, и структура покрытия – в режиме обратно-рассеянных электронов). На рисунке 3.32 представлены результаты элементного анализа областей, характерных для покрытия *Ti-2*. При напылении, не сопряженном с химическими реакциями в порошковом материале, слоистость покрытия обусловлена только последовательным осаждением частиц на подложку. Характер распределения фаз, образовавшихся в процессе напыления при взаимодействии титана с продуктами детонации и газом-носителем, определяется степенью протекания химических реакций. Покрытия, формирующиеся при больших степенях превращения титана, характеризуются слоистостью, имеющей химическую природу: слои в напыленном покрытии имеют различный химический состав, что следует из характера контраста на изображениях, снятых в обратно-рассеянных электронах.

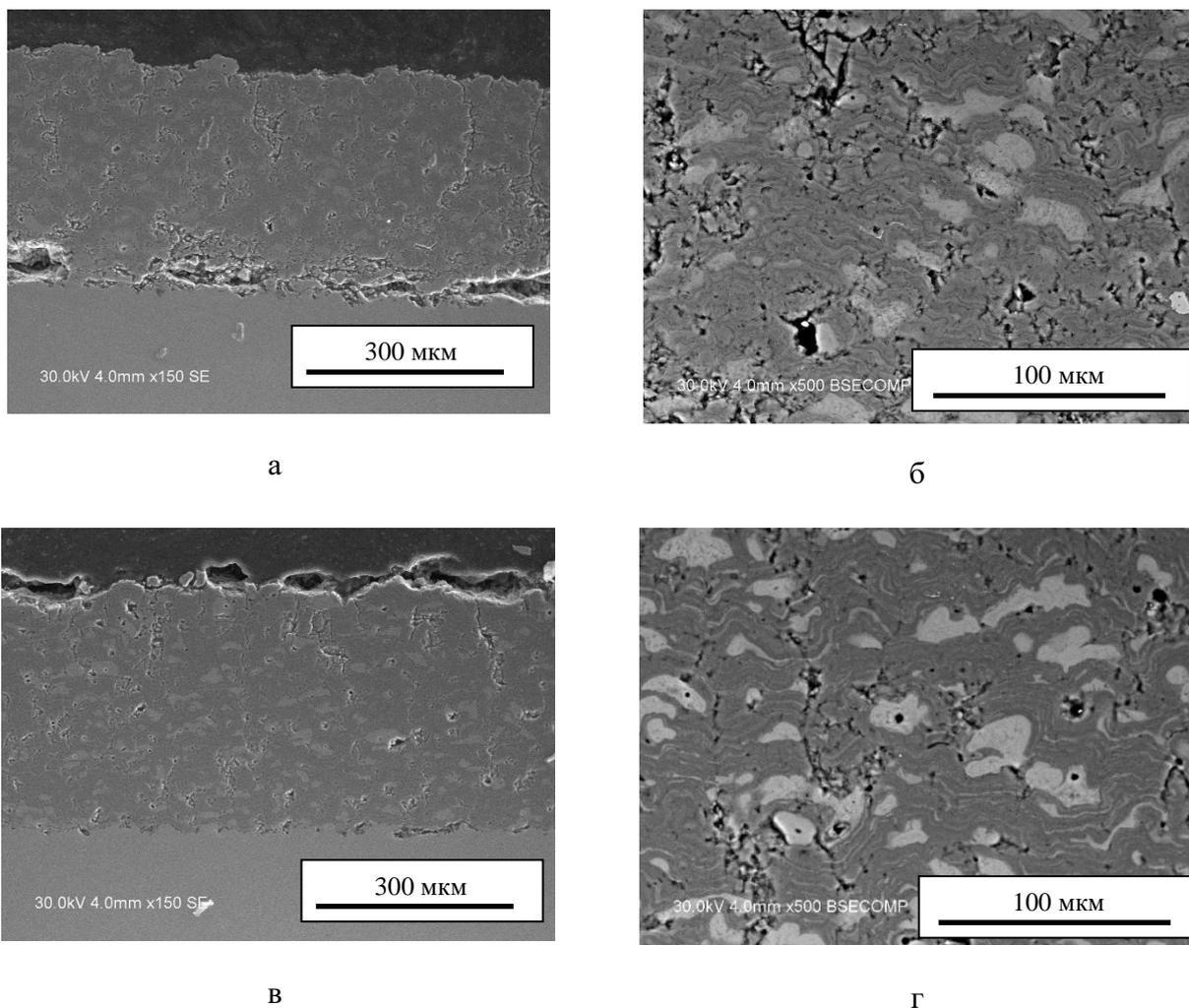
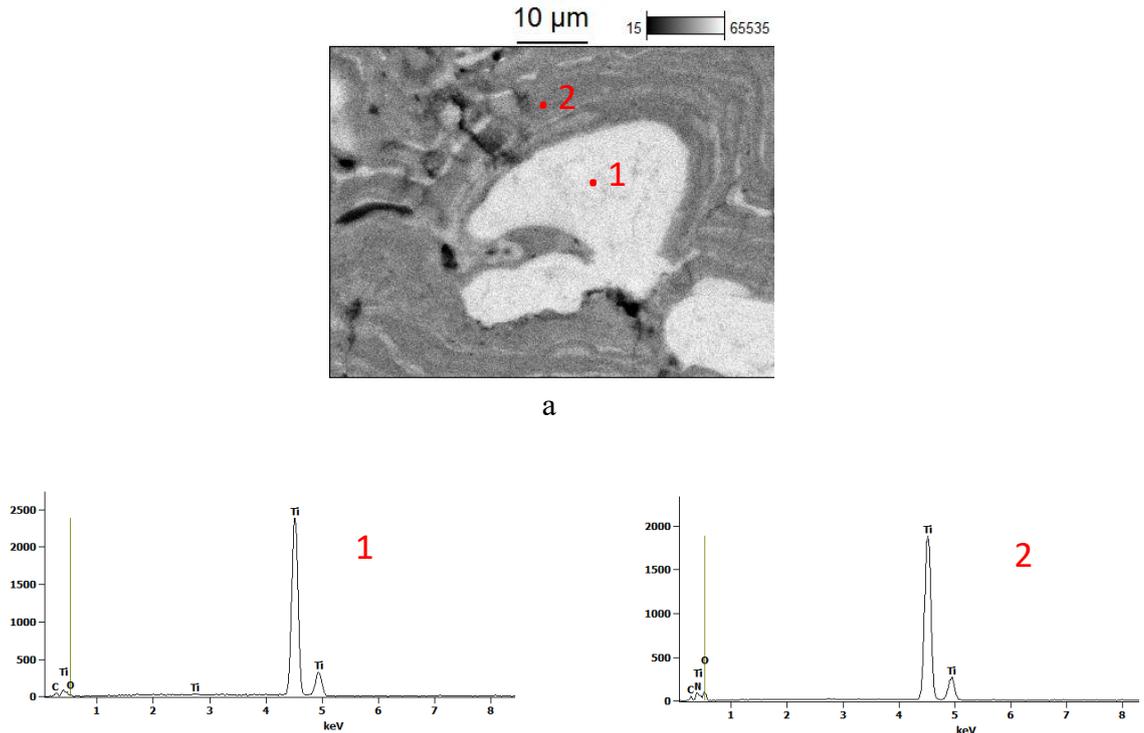


Рисунок 3.31 – Общий вид и структура напыленных слоев *Ti-1* (а-б) и *Ti-2* (в-г), нумерация образцов соответствует таблице 3.5

Из данных энергодисперсионного анализа, представленных на рисунке 3.32, следует, что области с чередующимися слоями на микрофотографии, показанной на рисунке 3.31 г, содержат значительное количество кислорода, в то время как светлые области соответствуют металлическому титану.

Таким образом, в условиях образования оксидов титана покрытия представляют собой системы с матрицей слоистого строения, обогащенной керамическими фазами, в которой распределены частицы металлического титана (непрореагировавшие частицы). При реакционном напылении слоистость в структуре покрытий имеет «химическое» происхождение, так как образующиеся слои отличаются по химическому и фазовому составу. Это обусловлено образованием новых фаз на поверхности ускоряемых частиц и превращением частиц в сплеты при ударе о подложку. В химических реакциях может быть задействован и весь

объем частицы, но при этом химический состав внутренних и приповерхностных слоев оказывается различным.



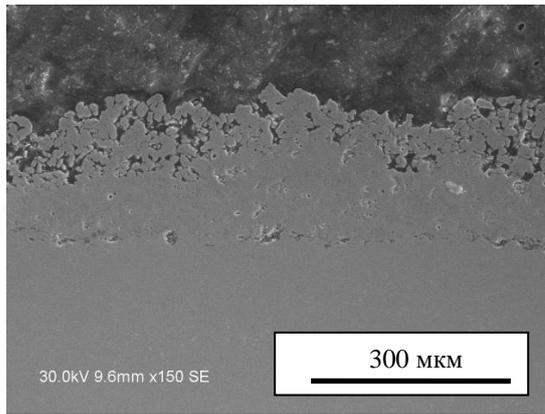
а

Точка	C, масс. %	Ti, масс. %	O, масс. %	N, масс. %	Сумма
1	3,73±0,32	96,27±0,71	0,00	0,00	100
2	3,10±0,28	66,64±0,55	27,26±1,66	3,00±0,67	100

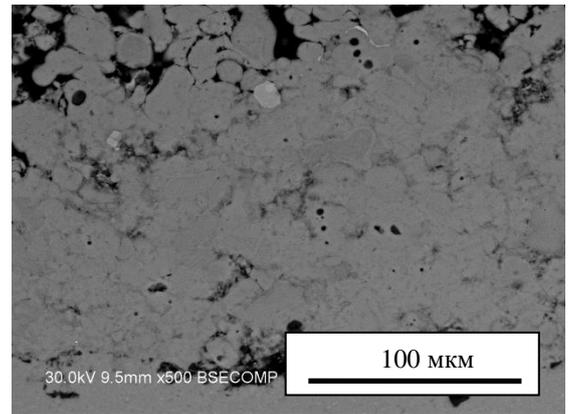
б

Рисунок 3.32 – Участок структуры (а) и результаты точечного энергодисперсионного анализа (б) для *Ti-2*

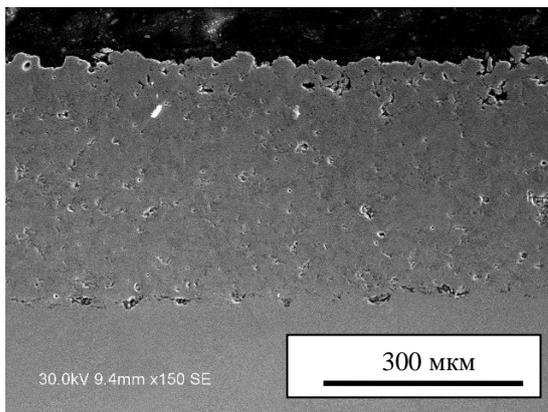
При объеме взрывчатой смеси, равном 30 %, покрытие образуется за счет послойной консолидации частиц титана в твердом состоянии. Недостаточный нагрев частиц приводит к формированию пористого покрытия, при этом слоистое строение, характерное для покрытий, получаемых методом термического напыления, не наблюдается (рисунок 3.33 а-б). Кроме того, покрытие имеет макродефекты (трещины). Более существенный нагрев частиц титана при заполнении ствола, равном 40 %, приводит к увеличению степени протекания химических превращений (рисунок 3.33 в-г).



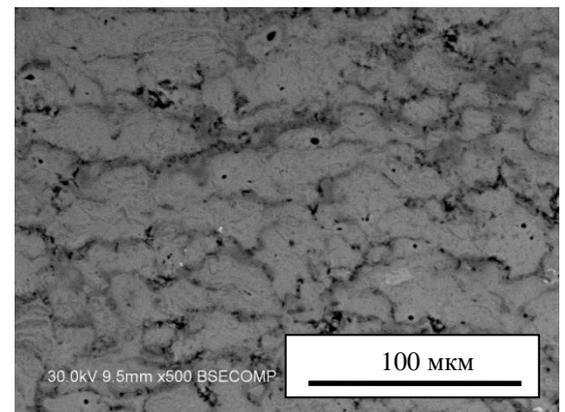
а



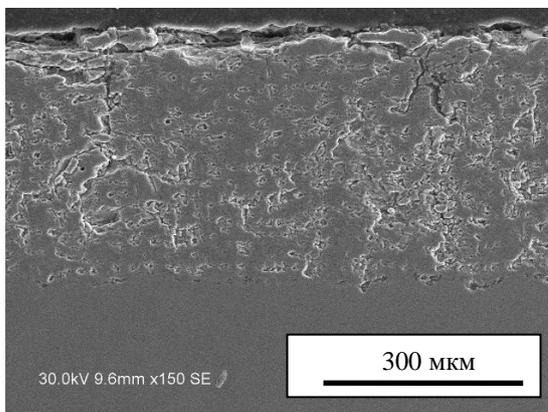
б



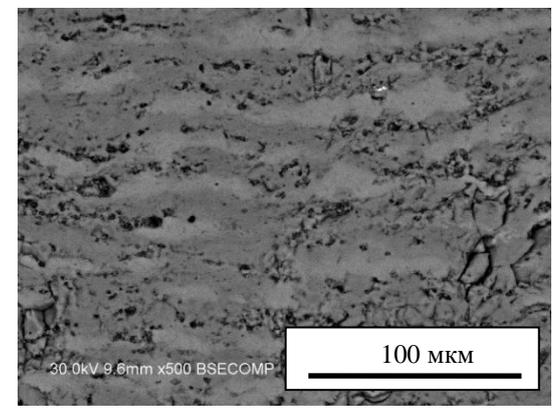
в



г



д



е

Рисунок 3.33 – Общий вид и структура напыленных слоев *Ti-3* (а-б), *Ti-4* (в-г) и *Ti-5* (д-е), нумерация образцов соответствует таблице 3.5

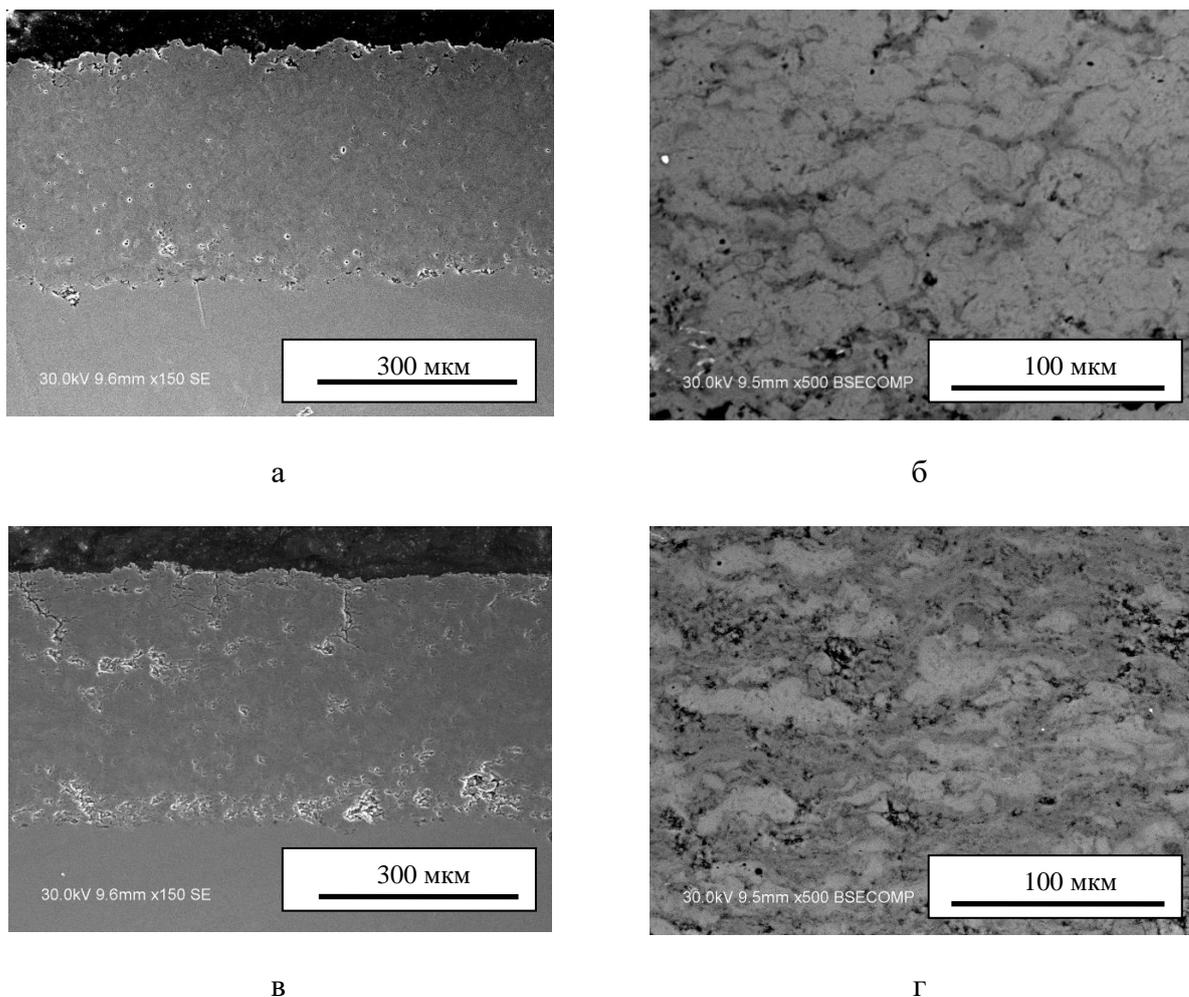


Рисунок 3.34 – Общий вид и структура напыленных слоев *Ti-7* (а-б) и *Ti-8* (в-г), нумерация образцов соответствует таблице 3.5

Из сравнения структуры покрытий *Ti-7* (рисунок 3.34 а-б) и *Ti-8* (рисунок 3.34 в-г) и данных об их фазовом составе (таблица 3.6) следует, что степень превращения титана выше в случае расстояния до подложки, равном 100 мм, чем в случае 10 мм.

Металлокерамические покрытия, образованные при больших степенях превращения титана в условиях образования нитридов и карбонитридов титана, представляют собой слоистые системы с чередующимися слоями, обогащенными либо керамическими фазами, либо металлическим титаном (рисунок 3.33 д-е, рисунок 3.34 в-г).

Из данных электронно-микроскопических исследований можно сделать вывод о присутствии пористости двух типов в материале напыленных слоев: пористости, обусловленной неполной консолидацией твердых частиц в слой (рисунок 3.33 б), и пористости, связанной с протеканием химических реакций (участием напыляемого материала в качестве реагента в образовании новых фаз). Демонстрацией второго случая являются структуры напыленных слоев, представленные на рисунке 3.33 е и рисунке 3.34 г: поры присутствуют

преимущественно в зонах продуктов реакций (более темные области на фотографиях, снятых в режиме обратно-рассеянных электронов). Образование пористости обоих типов связано с низкой пластичностью материала: в первом случае она обусловлена недостаточным нагревом, во втором – присутствием кристаллитов нитридов и карбонитридов.

Покрyтия, полученные напылением титана в различных условиях, характеризуются различными значениями твердости (таблица 3.6). Высокая пористость и малое содержание керамических фаз объясняют низкую твердость слоев $Ti-3$ и $Ti-6$. Более высокие значения (330–360 HV) для образцов $Ti-4$, $Ti-5$ и $Ti-7$ соответствуют более высоким концентрациям керамических фаз. Твердость слоев, содержащих нитриды и карбонитриды титана, уступает твердости монолитной керамики и пленок [330–331] из-за присутствия пористости. Покрyтия, образовавшиеся в окислительных условиях ($Ti-1$ и $Ti-2$), оказываются более твердыми вследствие более высокой относительной плотности.

3.2.2 Реакционное поведение порошков $Ti-TiC_x$ при детонационном напылении

Присутствие частиц карбида титана в матрице металлического титана может оказать влияние на реакционное поведение материала в условиях последующего превращения металлического титана, так как имеющиеся в композиционном порошке частицы карбида могут выполнять функцию зародышей роста вновь образующихся частиц. Результаты исследования поведения композиционных порошков $Ti-TiC_x$, полученных различными способами, при детонационном напылении представлены в работе [308]. Формула TiC_x использована для обозначения дефицитного по углероду карбида титана. Синтез карбида титана проводили *in situ* в присутствии избытка титана – условиях, благоприятствующих образованию фазы с дефицитом углерода [332].

Для получения композиционных порошков использовали механическую обработку смесей $Ti-C$ с последующим вакуумным отжигом. Для получения композиционных порошков использовали титан марки ПТОМ-2 и сажу марки ПМ-15 (95 %). Смесей, содержащие 2,1 масс. % углерода, были подвергнуты механической обработке в мельнице АГО-2 в течение 5 мин. После механической обработки порошковую смесь отжигали в вакууме при температуре 850 °С в течение 30 мин для осуществления синтеза карбида титана в матрице титана. Образование фазы карбида титана подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 3.35 а). Продукт отжига подвергали измельчению в мельнице АГО-2. Микрофотография полученных частиц представлена на рисунке 3.35 б.

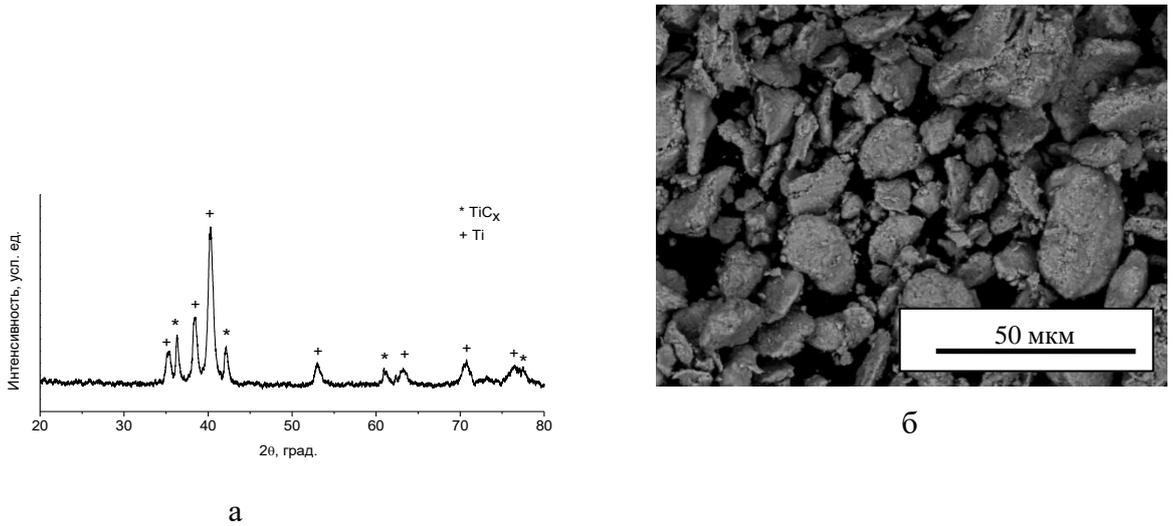


Рисунок 3.35 – Рентгенограмма (а) и морфология (б) композиционного порошка $Ti-TiC_x$, полученного механической обработкой смесей порошков титана и сажи с последующим отжигом и измельчением продукта

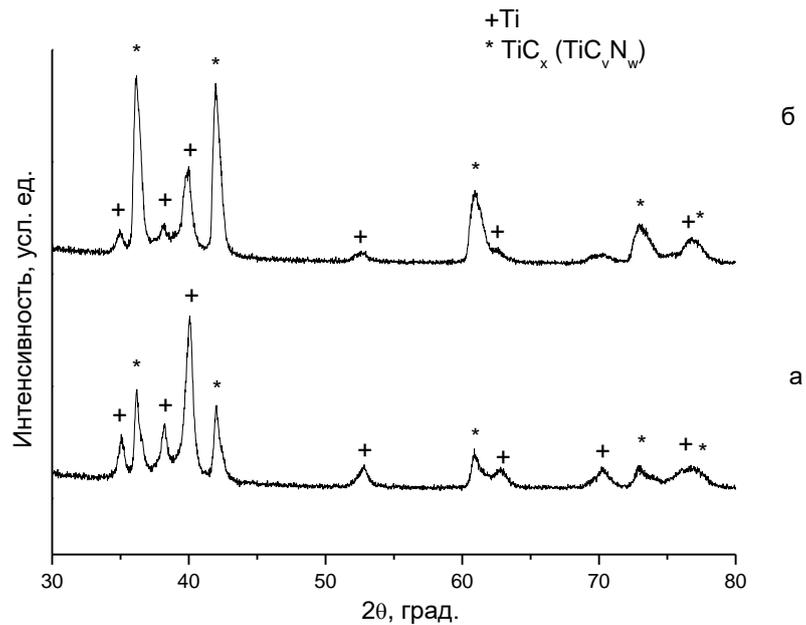


Рисунок 3.36 – Рентгенограммы детонационных покрытий, полученных напылением $Ti-TiC_x$ (композит синтезирован отжигом механически обработанной смеси) при $O_2/C_2H_2=0,7$, расстоянии до подложки 50 мм и объеме взрывчатой смеси, равном 50 % (а) и 60 % (б)

Эксперименты показали, что поведение металлического титана и композита $Ti-TiC_x$ при детонационном напылении сходно с точки зрения их взаимодействия с углеродом и азотом, содержащимися в атмосфере напыления. С увеличением объема взрывчатой смеси при напылении $Ti-TiC_x$ увеличивается степень превращения металлического титана (рисунок 3.36).

В покрытиях, полученных из порошков $Ti-TiC_x$, как и в случае напыления металлического титана, возникает пористость двух типов: пористость, обусловленная неполной консолидацией твердых частиц в слой, и пористость, связанная с протеканием химических реакций, и локализованная в областях покрытий, сформированных продуктами реакций. При увеличении степени превращения титана в покрытия возникают поры в зонах, образованных продуктами взаимодействия (рисунок 3.37).

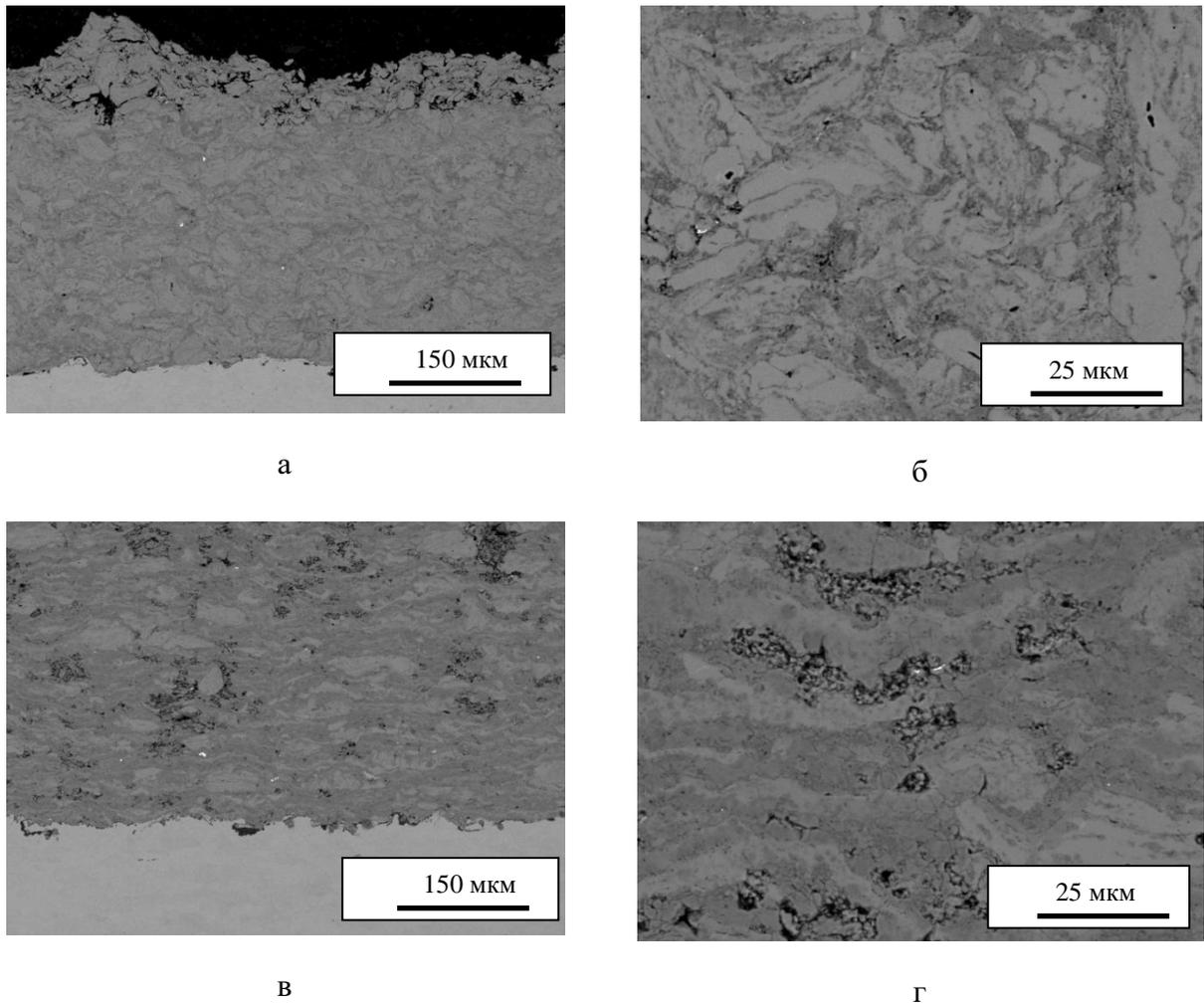


Рисунок 3.37 – Поперечное сечение детонационных покрытий, полученных напылением $Ti-TiC_x$ (композит синтезирован отжигом механически обработанной смеси) при $O_2/C_2H_2=0,7$, расстоянии до подложки 50 мм и объеме взрывчатой смеси, равном 50 % (а-б) и 60 % (в-г)

Реакционное поведение порошков $Ti-TiC_x$, полученных методом СВС с последующим разбавлением продукта реакции титаном при механической обработке, оказалось сходным с поведением композита, полученного отжигом механически обработанной смеси порошков $Ti-C$. С использованием композиционных порошков, полученных методом СВС с последующим разбавлением продукта реакции титаном, было установлено, что частицы карбида титана могут

выполнять «защитную» функцию по отношению к металлическому титану в условиях детонационного напыления: в присутствии частиц карбида титана образовывалась фаза нитрида титана с меньшим содержанием азота (Ti_2N), в то время как при напылении титана без включений в тех же условиях образовывался TiN [308].

3.2.3 Реакционное поведение никеля при детонационном напылении. Образование метастабильных фаз в покрытиях. Влияние углерода, введенного в порошковую смесь, на образование метастабильных фаз при напылении смесей «никель-аморфный углерод»

Нами были проведены исследования поведения никеля в широком диапазоне условий детонационного напыления [313]. Выбор никеля в качестве модельной системы обусловлен отсутствием у него стабильных карбидов и возможностью образования пересыщенных твердых растворов $Ni(C)$ [333–334]. Данные особенности никеля делают его удобным материалом для изучения физико-химических процессов, происходящих при напылении металла в условиях неполного сгорания ацетилена, и образования метастабильных фаз. Образование твердых растворов $Ni(C)$ в покрытиях будет являться индикатором захвата углерода частицами никеля. Действительно, в работе Воробьева с соавторами [335] сообщалось об образовании твердых растворов $Ni(C)$ в покрытиях, полученных детонационным напылением. В нашей работе были проведены более детальные рентгеновские и электронно-микроскопические исследования формирующихся слоев, при этом был рассмотрен более широкий диапазон условий напыления по сравнению с работой [335].

Для напыления использовали порошок карбонильного никеля (99.9 %). Морфология частиц порошка показана на рисунке 3.38 а. Кроме того, были приготовлены смеси никеля и аморфного углерода (сажа ПМ-15) $Ni-50\text{об.}\% C_{am}$ посредством обработки в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в атмосфере аргона. Морфология композиционных частиц представлена на рисунке 3.38 б. Детонационное напыление порошков проводили при объемах взрывчатой смеси, равных 40–70 %, и соотношениях O_2/C_2H_2 , равных 0,7, 1,1. и 2,0. В качестве газа носителя использовали азот. Расстояние до подложки составляло 10 мм. Порошки были напылены на стальные подложки. Рентгеновские исследования проводили с помощью рентгеновского дифрактометра *D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия)* с использованием $Cu K\alpha$ излучения. Количественный рентгенофазовый анализ и параметры решетки фаз определяли посредством полнопрофильного анализа соответствующих рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы *TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Германия)*. Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопах *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope* и *Hitachi-3400S* (Япония). Элементный анализ осуществляли при помощи приставки

для проведения энергодисперсионной спектроскопии *NORAN Spectral System 7 (Thermo Fisher Scientific Inc., США)* к микроскопу *Hitachi-3400S*.

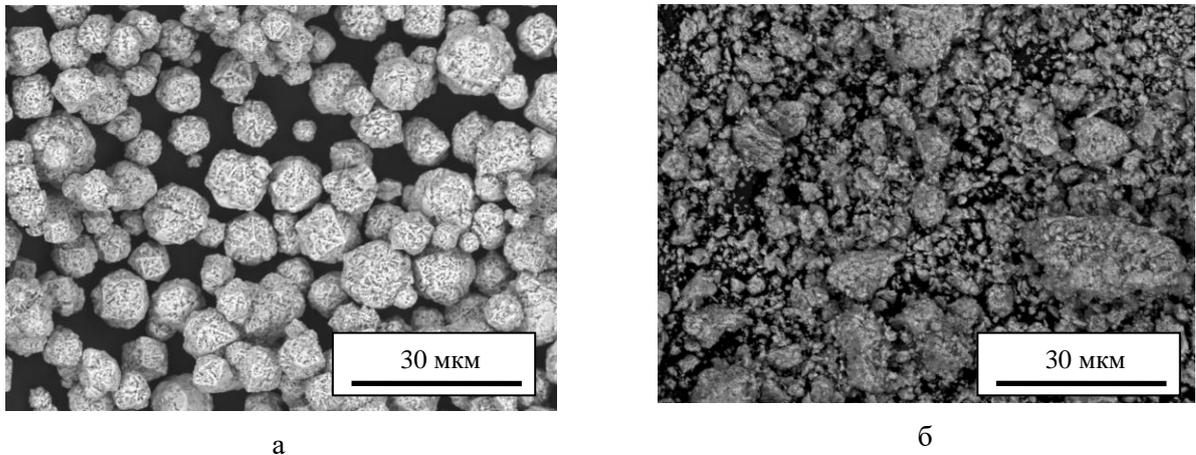


Рисунок 3.38 – Морфология порошка карбонильного никеля (а) и композиционной смеси «никель-аморфный углерод» $Ni-50\text{об.}\% C_{ам}$, полученной посредством механической обработки смеси никеля и сажи в мельнице АГО-2 (б)

На рисунке 3.39 показаны рентгенограммы порошковых смесей «никель-аморфный углерод» $Ni-50\text{об.}\% C_{ам}$, полученных посредством смешения в ступке и посредством обработки в мельнице АГО-2. Уширение рефлексов никеля указывает на уменьшение размера кристаллитов и накопление дефектов во время обработки в мельнице, при этом смещение рефлексов в область меньших углов указывает на образование твердых растворов углерода в никеле. Большая часть углерода остается в виде отдельной фазы в композиционной смеси.

При напылении никеля при $O_2/C_2H_2=0,7$ углерод, образующийся *in situ*, захватывается частицами металла, которые разогреваются в среде продуктов детонации. Условия напыления, соответствующие частичному плавлению никеля, оказываются удобными для наблюдения различий в химическом поведении частиц, претерпевших плавление, и частиц, остающихся в твердом состоянии. Захват углерода частицами никеля при напылении был подтвержден результатами исследования морфологии нанесенных слоев (рисунок 3.40): область поверхности, морфология которой указывает на плавление частицы, обнаруживает в своем составе углерод (точка 1), в то время как в областях покрытия, образованных твердыми частицами (точка 2), углерод не обнаруживается методом энергодисперсионной спектроскопии.

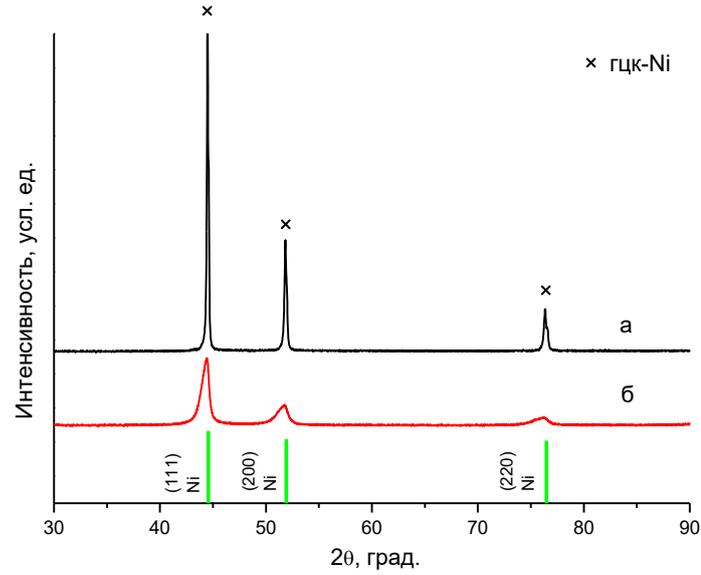
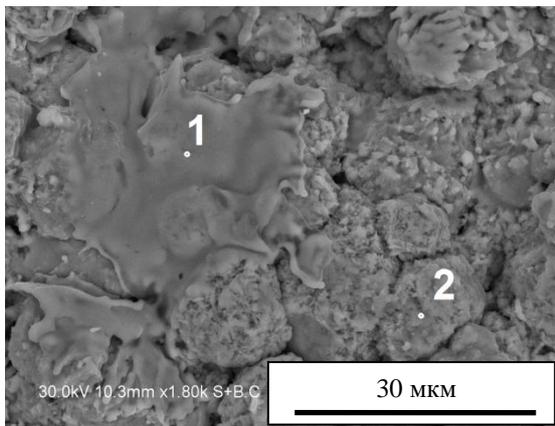
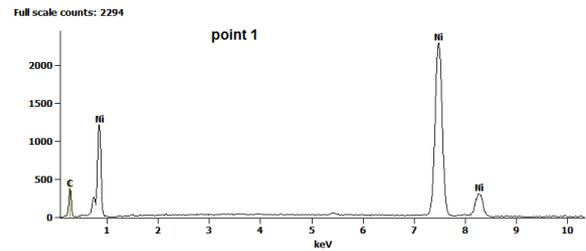


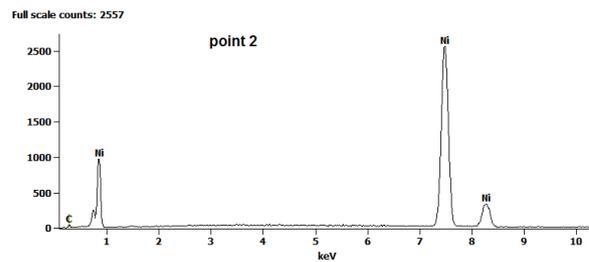
Рисунок 3.39 – Рентгенограммы порошковых смесей $Ni-50$ об.% $C_{ам}$, полученных смешением в ступке (а) и посредством механической обработки в мельнице АГО-2 (б)



а



Точка 1



Точка 2

б

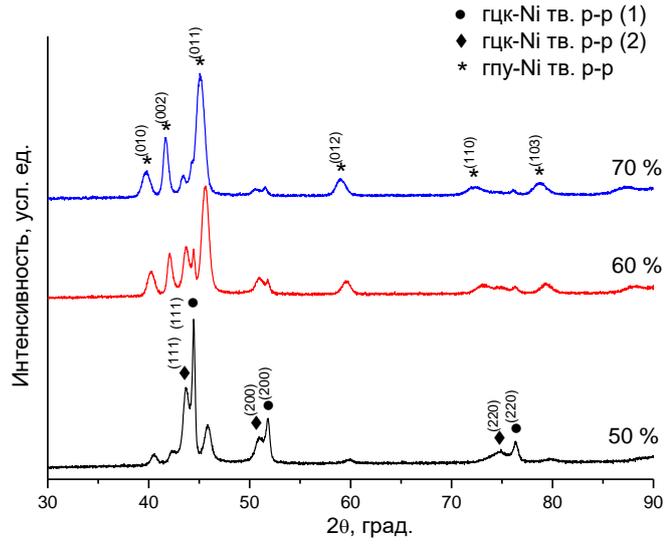
Рисунок 3.40 – Морфология поверхности слоя, сформированного методом детонационного напыления из порошка никеля при $O_2/C_2H_2=0,7$ и объеме взрывчатой смеси, равном 50 % (а) и точечный элементный анализ с точек 1 и 2 (б)

Присутствие углерода в напыленных слоях в форме твердых растворов в никеле было подтверждено дифракционными исследованиями (рисунок 3.41 а, рисунок 3.42). Интерес представляет анализ фазового состава полученных покрытий. Покрытия содержат никель и твердые растворы на основе никеля – два твердых раствора с кубической гранцентрированной решеткой (гцк) с различающимися параметрами решетки и твердый раствор с гексагональной плотноупакованной (гпу) решеткой. Образование твердых растворов – метастабильных фаз – связано с растворением углерода в расплавленном никеле и быстрым охлаждением частиц при осаждении на подложку. В таблице 3.7 приведены параметры решетки фаз и их содержание в покрытиях, полученных детонационным напылением никеля и смесей «никель-аморфный углерод» $Ni-50\text{об.}\%C_{am}$ при соотношении $O_2/C_2H_2=0,7$. С увеличением объема взрывчатой смеси увеличиваются параметры решетки твердых растворов и содержание гексагонального твердого раствора на основе никеля в напыленных слоях. Увеличение параметров решетки твердых растворов указывает на увеличение содержания в них углерода. При напылении никеля при $O_2/C_2H_2=1,1$ (рисунок 3.41 б²) метастабильные фазы не образуются, из чего можно сделать вывод, что в их образовании ключевую (стабилизирующую) роль играет *in situ* углерод – продукт неполного сгорания ацетилена. При $O_2/C_2H_2=2,0$ никель подвергается частичному окислению.

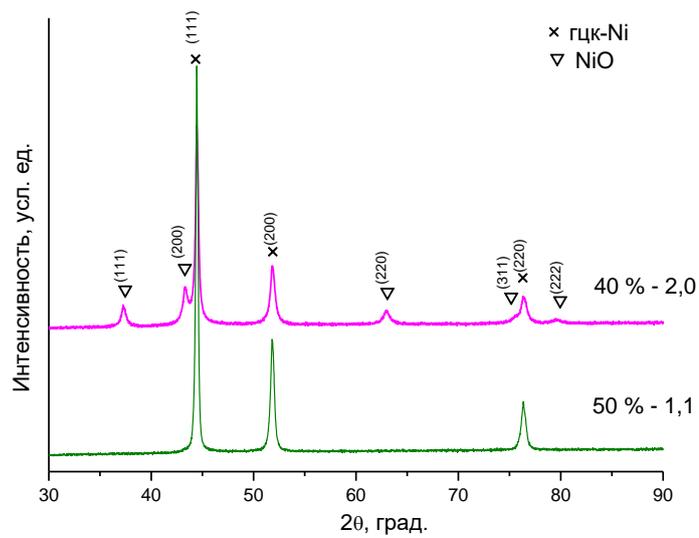
Важно отметить, что, несмотря на то, что никель является катализатором графитизации углерода, графит не образуется в покрытиях в количествах, обнаруживаемых рентгенофазовым анализом. По-видимому, время нахождения материала в нагретом состоянии оказывается недостаточным для образования графита в заметных количествах.

Никель с гексагональной структурой является метастабильной фазой и образуется, согласно данным [336], при закалке никеля в воде от температуры 1100 °С. Из литературных данных известно, что гпу-*Ni* может стабилизироваться слоями углерода на поверхности никелевых частиц [337] и углеродом, внедренным в решетку никеля [338]. При детонационном напылении в условиях образования *in situ* углерода при неполном сгорании ацетилена могут работать оба механизма. Как было отмечено в работе [336], разброс в литературных данных о параметрах решетки гексагонального никеля объясняется присутствием различных примесных атомов в структуре никеля. Параметры решетки гпу-фазы, определенные в данной работе, попадают в диапазон значений, представленных в литературе. Поскольку гпу-*Ni* не образовывался в условиях напыления, при которых исключалось образование *in situ* углерода, можно утверждать, что гпу-фаза представляет собой твердый раствор углерода в никеле.

² На рисунке 3.41 б и далее в тексте и на рисунках при обозначении режимов детонационного напыления указаны «объем взрывчатой смеси, %» - «соотношение O_2/C_2H_2 ».



а



б

Рисунок 3.41 – Рентгенограммы слоев, полученных напылением никеля: а – при $O_2/C_2H_2=0,7$ и объемах взрывчатой смеси 50–70 %, б – при $O_2/C_2H_2=1,1$ и объеме взрывчатой смеси 50 % и при $O_2/C_2H_2=2,0$ и объеме взрывчатой смеси 40 %.

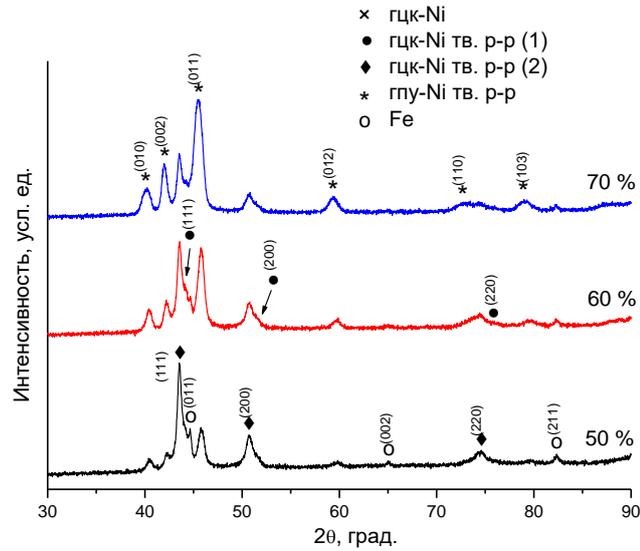


Рисунок 3.42 – Рентгенограммы слоев, полученных напылением смеси $Ni-50об.\%C_{am}$ при $O_2/C_2H_2=0,7$ и объемах взрывчатой смеси 50–70 %

Таблица 3.7 – Параметры решетки фаз и их концентрации в покрытиях, полученных детонационным напылением никеля и смеси $Ni-50об.\%C_{am}$ при $O_2/C_2H_2=0,7$. Свободный углерод в покрытиях при расчетах концентраций не учитывался.

Напыляемый материал	Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола	Концентрация гцк-Ni, масс. %	Параметр решетки гцк-Ni, Å	Концентрация тв. раствора на основе гцк-Ni, масс. %	Параметр решетки тв. раствора на основе гцк-Ni, Å	Концентрация тв. раствора на основе гпу-Ni, масс. %	Параметры решетки тв. раствора на основе гпу-Ni, Å
Ni	50	36	3,528	55	3,583	9	$a=2,573$ $c=4,273$
Ni	60	12	3,532	46	3,585	42	$a=2,592$ $c=4,294$
Ni	70	13	3,541	14	3,602	73	$a=2,614$ $c=4,321$
$Ni-C_{am}$	50	15	3,554	72	3,603	13	$a=2,582$ $c=4,285$
$Ni-C_{am}$	60	15	3,557	60	3,608	25	$a=2,588$ $c=4,295$
$Ni-C_{am}$	70	10	3,565	40	3,614	50	$a=2,608$ $c=4,319$

В работе [339] была исследована эволюция фазового состава коллоидных частиц состава $Ni-C$ при отжиге. Было установлено, что в процессе отжига образуются твердые растворы состава Ni_3C_{1-x} , представляющие собой дефицитный по углероду карбид никеля: термическая обработка (2–60 мин) при температуре 250 °C приводила к упорядочению атомов углерода в

решетке никеля и образованию фазы карбида. В условиях детонационного напыления из-за малых времен нахождения материала при высоких температурах образование твердого раствора на основе никеля представляется более вероятным. Действительно, рентгенограммы напыленных слоев, снятые при малой скорости сканирования, не обнаружили рефлексов, соответствующих карбиду никеля.

Метастабильные фазы в покрытиях, полученных методами термического напыления порошков, были обнаружены для различных материалов [340–341]. Обычно их образование связано с быстрым охлаждением расплава при осаждении частиц на подложку. Как было отмечено выше, гпу-*Ni* не наблюдался в покрытиях, полученных при соотношениях $O_2/C_2H_2 \geq 1$, хотя при таких соотношениях частицы разогреваются до более высоких температур по сравнению с напылением $O_2/C_2H_2 < 1$. Введенный в порошок углерод приводит к образованию гпу-*Ni* (твердого раствора) и при $O_2/C_2H_2 = 1,1$.

Введение аморфного углерода в напыляемый порошок путем приготовления смеси из соответствующих компонентов изменяет условия разбрызгивания и охлаждения расплава. На рисунке 3.43 представлена морфология поверхности слоев, сформированных методом детонационного напыления из порошка никеля и композиционной смеси «никель-аморфный углерод» *Ni-50об.%C_{ам}* при $O_2/C_2H_2 = 0,7$ и объеме взрывчатой смеси 70 %. Сплеты большей площади формируются в случае напыления металлического никеля; таким сплетам можно привести в соответствие более высокие скорости охлаждения расплава. В то же время, частицы аморфного углерода, введенные в порошок до напыления, значительно увеличивают вязкость расплава. При осаждении на подложку такие частицы образуют сплеты меньшей площади по сравнению со сплетами, образующимися при напылении никеля. Можно ожидать, что скорость охлаждения таких сплетов меньше, чем сплетов, образующихся в случае напыления никеля. Этим можно объяснить тот факт, что в покрытиях, образованных при напылении смеси «никель-аморфный углерод» при объемах взрывчатой смеси 60–70 %, содержание гексагональной фазы меньше, чем в покрытиях, полученных при напылении чистого никеля в этих же условиях (таблица 3.7). Важно отметить, что описанное воздействие на характер осаждения частиц на подложку, оказывает только введенный углерод, но не *in situ* образующийся углерод. Это косвенно указывает на очень высокую дисперсность *in situ* углерода, не образующего агрегатов, подобных тем, которые наблюдаются в композиционном порошке *Ni-50об.%C_{ам}*. Нами была определена концентрация углерода в покрытии, полученном напылением никеля при объеме взрывчатой смеси, равном 70 %, и $O_2/C_2H_2 = 0,7$. Методом энергодисперсионной спектроскопии была проанализирована площадь $4 \cdot 10^4$ мкм². Концентрация углерода в покрытии составила 8 масс. %, что существенно превышает оценку концентрации углерода из расчетных значений параметров решетки (таблица 3.7) и известных

из литературы зависимостей параметра решетки твердых растворов на основе никеля от концентрации углерода (для гцк-Ni [334] и гпу-Ni [338]) – 1 масс. %. Следовательно, углерод, захваченный металлическими частицами, находится в покрытии и в форме частиц-включений в матрице никеля. Кратковременный отжиг покрытий при 500 °С приводит к переходу метастабильной гексагональной фазы никеля в стабильную кубическую и распаду твердых растворов (рисунок 3.44).

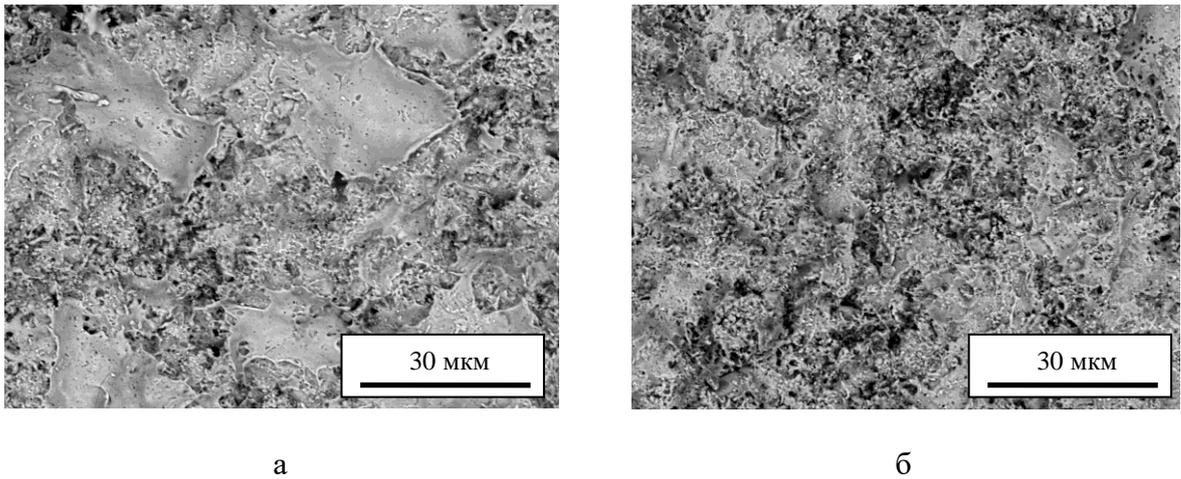


Рисунок 3.43 – Морфология поверхности слоя, сформированного методом детонационного напыления из порошка никеля (а) и смеси $Ni-50об.\%C_{ам}$ (б) при $O_2/C_2H_2=0,7$ и объеме взрывчатой смеси 70 %

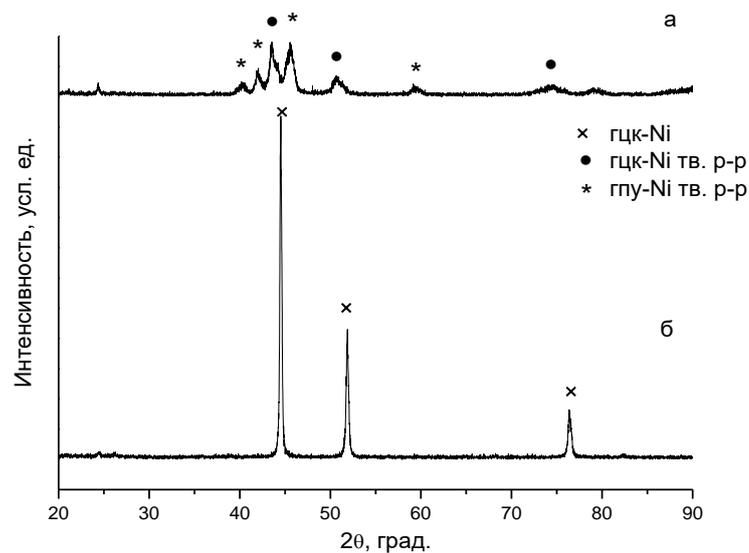


Рисунок 3.44 – Рентгенограмма слоя, полученного напылением смеси «никель-аморфный углерод» $Ni-50об.\%C_{ам}$ при $O_2/C_2H_2=0,7$ и объеме 70 % (а) и того же слоя после отжига при 500 °С в течение 3 мин (б)

Таким образом, проведенные исследования показали возможность участия *in situ* углерода в фазообразовании детонационных покрытий. В зависимости от природы металла, захват углерода приводит к следующим эффектам: 1) образование химического соединения, содержащего углерод; 2) растворение углерода в жидком металле и образование метастабильных твердых растворов при охлаждении.

3.2.4 Восстановление диоксида титана TiO_2 продуктами детонации

Диоксид титана привлекает большое внимание благодаря широкому спектру полезных свойств и используется как катализатор [342–343], компонент антибактериальных композиций [344] и исходный реагент для получения других оксидов титана – основы материалов с варьируемой электрической проводимостью [345], которая зависит от степени окисления титана. При поглощении ультрафиолетового излучения в диоксиде титана образуются электронно-дырочные пары, и материал становится активным в процессах фотокатализа. В качестве добавок к диоксиду титана в ряде работ предложено использовать частицы серебра, обеспечивающие «сток» электронов и повышающие тем самым потенциал диоксида титана как фотокатализатора [346]. С использованием фотокаталитических реакций создаются технологии очистки воздуха и водных сред от токсичных загрязнителей и болезнетворных бактерий. Свойства диоксида титана изменяются при создании в нем дефектных структур (кислород-дефицитных областей) [345, 347].

Для практического применения наиболее перспективен диоксид титана в связанном состоянии, то есть нанесенный на поверхность подложки. Детонационное напыление материалов на основе диоксида титана представляет интерес с точки зрения получения покрытий с антибактериальными и каталитическими свойствами, а также создания электродов из проводящих оксидов титана, образующихся при *in situ* восстановлении TiO_2 .

В данной работе процессы восстановления диоксида титана при детонационном напылении исследовали на композициях состава TiO_2 -2,5об.%Ag [321–323] и порошке TiO_2 без добавок. Композиционные порошки TiO_2 -2,5об.%Ag готовили механической обработкой смесей порошков диоксида титана (модификация рутил, о.с.ч.) и серебра (99.99 %) в мельнице АГО-2 при ускорении шаров $200 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ в течение 5 мин. Поскольку композиционная смесь после механической обработки содержала значительную долю частиц размером менее 5 мкм, которые непригодны для детонационного напыления, использовали дополнительную операцию агломерации порошка с раствором поливинилового спирта (ПВС) с последующей сушкой и рассевом на сите с размером отверстий 71 мкм [321]. Использовали раствор ПВС в воде с концентрацией 10 масс. %. Массовое соотношение раствора ПВС и порошка для приготовления

пасты составляло 3:7. Полученный в результате агломерации порошок состоял из композиционных частиц TiO_2 -2,5об.%Ag размером 10–60 мкм. Рентгеновские исследования проводили с помощью дифрактометра *D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия)* с использованием *Cu Ka* излучения. Электронно-микроскопические исследования порошков и покрытий проводили на микроскопе *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope (Япония)*.

На рисунке 3.45 а-б показаны микрофотографии частиц композиционного порошка TiO_2 -2,5об.%Ag после механической обработки в мельнице и после операции агломерирования с ПВС. Полученные агломераты TiO_2 -2,5об.%Ag обеспечивали сыпучесть порошка при его подаче через питатель в ствол детонационной пушки. Массовая доля ПВС в сухом агломерированном порошке составляла 3 %.

Порошок диоксида титана без добавок серебра (рисунок 3.45 в) готовили аналогичным образом. Условия детонационного напыления порошков TiO_2 -2,5об.%Ag и TiO_2 представлены в таблице 3.8. Напыление производилось на медные подложки. В качестве газа-носителя использовали воздух.

Таблица 3.8 – Условия детонационного напыления порошков TiO_2 -2,5об.%Ag и TiO_2

Порошок	Режим	Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола	O_2/C_2H_2
TiO_2 -2,5об.%Ag	1	30	1,1
TiO_2 -2,5об.%Ag	2	40	1,1
TiO_2 -2,5об.%Ag	3	50	1,1
TiO_2 -2,5об.%Ag	4	60	1,1
TiO_2 -2,5об.%Ag	5	50	2,5
TiO_2	6	70	1,1
TiO_2	7	70	0,9

Композиционный порошок TiO_2 -2,5об.%Ag является двухфазным, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 3.46). Таким образом, кратковременная механическая обработка в мельнице не изменяет фазового состава порошка.

Рентгенограммы покрытий, полученных из порошка TiO_2 -2,5об.%Ag в различных режимах, представлены на рисунке 3.47. Фазовый состав покрытий, нанесенных в режиме 1 (таблица 3.8), практически не отличается от фазового состава исходного композиционного порошка. Вследствие небольшой толщины покрытий на рентгенограммах обнаруживаются рефлексы меди – материала подложки. Наиболее толстое покрытие, соответствующее наиболее

эффективному напылению, было получено в режиме 4. На рентгенограмме этого покрытия линии меди не обнаруживаются. На рентгенограмме покрытия, полученного в режиме 2, интенсивность главного рефлекса рутила уменьшается по сравнению с покрытием, полученным в режиме 1. На рисунке 3.48 показаны участки рентгенограмм, содержащие рефлексы рутила (101) и (211). С увеличением объема взрывчатой смеси при переходе от режима 1 к режиму 4, рефлексы уширяются и смещаются в сторону больших углов.

Наибольшее смещение наблюдается на рентгенограммах, соответствующих покрытиям, нанесенным в режимах 3 и 4. Подобный эффект наблюдался в работах по плазменному напылению диоксида титана [348]. Причиной таких изменений на рентгенограммах является образование кислородных вакансий и кислород-дефицитного рутила в восстановительных условиях.

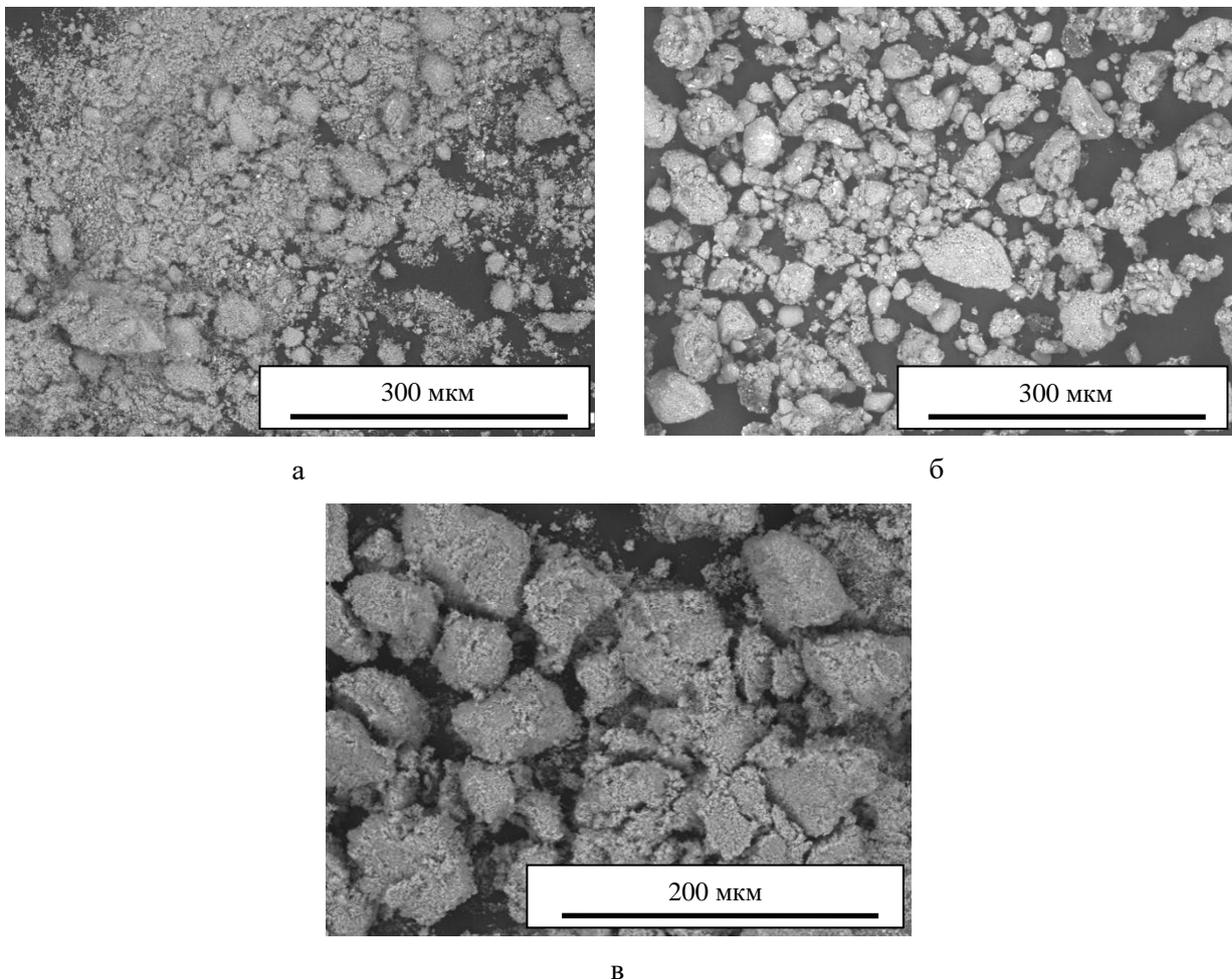


Рисунок 3.45 – Микрофотографии частиц композиционного порошка $TiO_2-2,5об.\%Ag$ и порошка TiO_2 : порошоквая смесь $TiO_2-2,5об.\%Ag$ после механической обработки (а), порошок $TiO_2-2,5об.\%Ag$ после операции агломерирования с ПВС (б), порошок TiO_2 после операции агломерирования с ПВС (в)

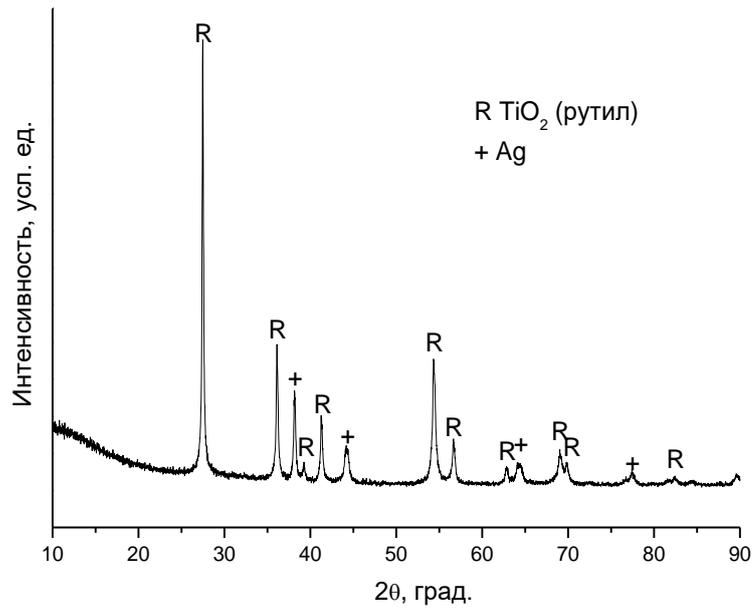


Рисунок 3.46 – Рентгенограмма композиционного порошка TiO_2 -2,5об.%Ag, полученного механической обработкой смеси диоксида титана и металлического серебра

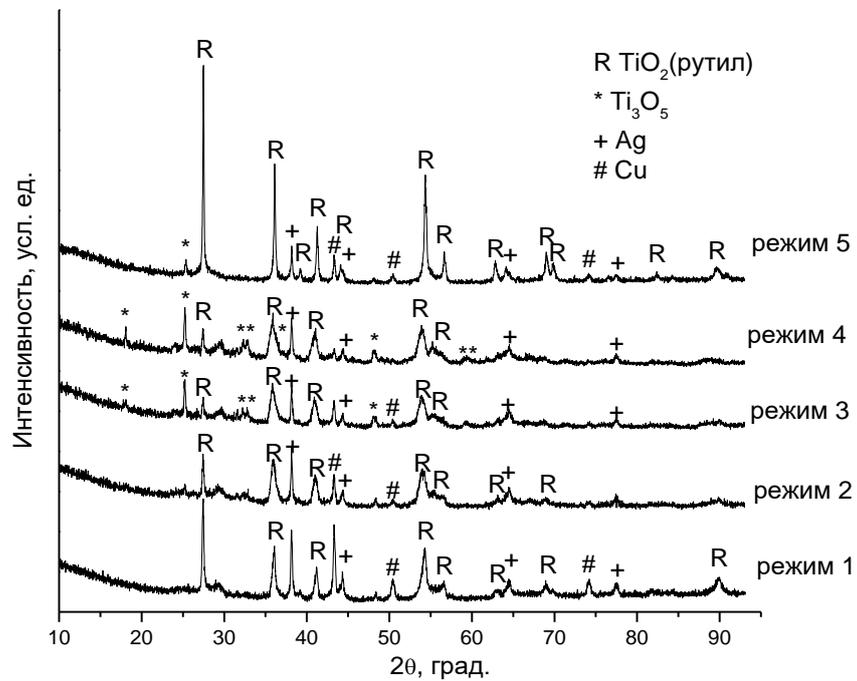


Рисунок 3.47 – Рентгенограммы покрытий, полученных детонационным напылением композиционных порошков TiO_2 -2,5об.%Ag

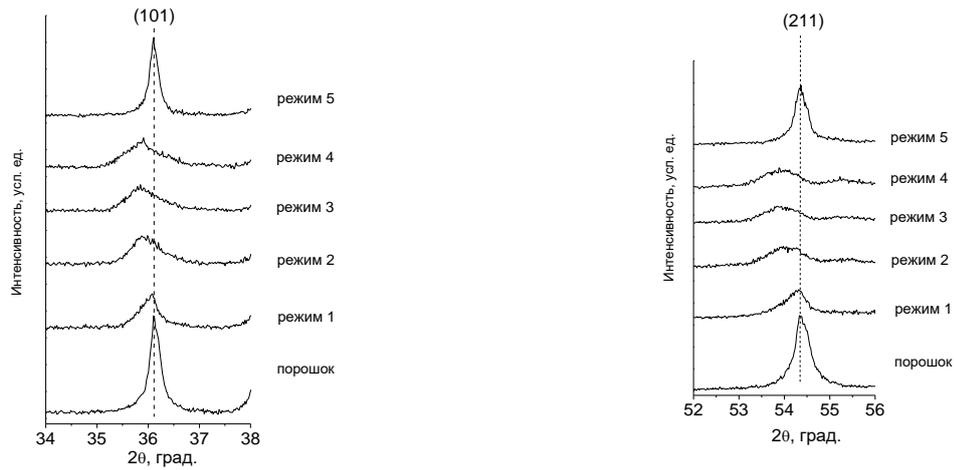


Рисунок 3.48 – Участки рентгенограмм покрытий $TiO_2-2,5об.\%Ag$, показывающие смещение рефлексов рутила (101) и (211)

Расчеты, проведенные в работе [349], показывают, что параметр решетки a кислород-дефицитного рутила увеличивается на 3 %, что соответствует образованию $TiO_{1,9375}$. В покрытии, напыленном в режиме 4, параметр a увеличивается на 0,8 % относительно параметра решетки рутила в исходном композиционном порошке.

В покрытиях, нанесенных в режимах 3 и 4 (таблица 3.8), обнаруживается субоксид титана Ti_3O_5 , образование которого может быть обусловлено следующими реакциями:



Анализ рентгенограмм покрытий показал, что рутил не образует текстуры в напыленном слое. Преимущественную ориентацию рутила в покрытиях наблюдали в работе [350] в слоях, нанесенных плазменным методом. Отсутствие текстуры в детонационных покрытиях может объясняться неравновесными условиями процесса и диспергированием капель расплава при ударе о подложку.

Особенностью покрытий, полученных в данной работе из порошков на основе TiO_2 , является образование значительных количеств субоксида титана Ti_3O_5 при напылении при соотношении O_2/C_2H_2 , равном 1,1, при достижении температуры плавления диоксида титана. Анализ положения рефлексов Ti_3O_5 свидетельствует о соответствии полученной фазы моноклинной модификации λ , которая описана в литературе [351–352]. При комнатной температуре фаза $\lambda-Ti_3O_5$ является метастабильной и может быть стабилизирована допированием [353]. Фаза Ti_3O_5 обладает интересными свойствами: ее проводимость близка к металлической, поэтому она может резко изменять свойства покрытий на основе TiO_2 . Фаза

Ti_3O_5 может стать целевой фазой для получения покрытий, при этом исходным материалом может служить стехиометрический диоксид титана. В детонационных покрытиях λ - Ti_3O_5 может образовываться в результате быстрого охлаждения расплава при формировании тонких сплетов на поверхности подложки или предыдущего напыленного слоя. Следует отметить, что фаза анатаза в покрытиях не была обнаружена, хотя она наблюдалась при высокоскоростном газопламенном напылении диоксида титана [354]. Данное отличие может быть связано с различием в скоростях охлаждения расплавленных частиц на подложке.

Хотя атмосфера напыления в режиме 5 является окислительной (таблица 3.8) и не предполагает реакций восстановления, определенный эффект может дать присутствие углерода, входящего в состав ПВС, использовавшегося в качестве связующего. Действительно, в режиме 5 в покрытиях наблюдается хорошо окристаллизованный рутил, при этом положение рефлексов соответствует стехиометрическому TiO_2 , а фаза Ti_3O_5 присутствует только в небольших количествах (рисунок 3.47).

Для исследования более интенсивного восстановления диоксида титана в процессе детонационного напыления проводили эксперименты при соотношениях O_2/C_2H_2 , равных 0,9 и 1,1. Уменьшение содержания кислорода в смеси благоприятствует восстановительным процессам, но в то же время приводит к снижению температуры частиц порошка. Показано, что образование существенных количеств фазы Ti_3O_5 при напылении TiO_2 при O_2/C_2H_2 , равном 0,9, требует большого объема взрывчатой смеси (70 %) для обеспечения необходимого нагрева частиц (таблица 3.8). Рентгенограммы покрытий, полученных при напылении TiO_2 (рисунок 3.49), свидетельствуют об увеличении содержания фазы Ti_3O_5 в случае напыления при O_2/C_2H_2 , равном 0,9, по сравнению с напылением при O_2/C_2H_2 , равном 1,1. Дальнейшее уменьшение содержания кислорода в горючей смеси или увеличение объема смеси затрудняет формирование слоя покрытия. Таким образом, использованные условия являются предельными для формирования покрытия напылением диоксида титана в восстановительных условиях.

Полученные результаты показывают, что при детонационном напылении TiO_2 может быть получена метастабильная фаза λ - Ti_3O_5 , формирование которой определяется протеканием реакции восстановления диоксида титана продуктами детонации и неравновесным характером процесса в целом. Образованию λ - Ti_3O_5 благоприятствуют соотношения $O_2/C_2H_2=0,9-1,1$ и напыление при значительных объемах взрывчатой смеси – 60–70 % от объема ствола.

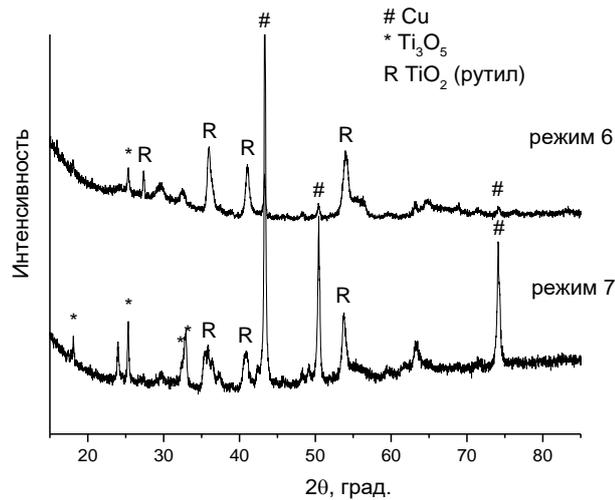


Рисунок 3.49 – Рентгенограммы покрытий, полученных при напылении порошка TiO_2

3.2.5. Формирование композиционных покрытий при детонационном напылении Ti_3Al , $TiAl$ и $TiAl_3$

Важность проведения исследований поведения интерметаллидов системы $Ti-Al$ при детонационном напылении обусловлена возможностью создания на их основе защитных покрытий [355-357]. Для целей данной работы представляло интерес исследовать реакционное поведение интерметаллидов системы $Ti-Al$ при детонационном напылении с точки зрения возможностей сохранения фаз интерметаллидов в детонационных покрытиях. Как показывают результаты, изложенные выше, несмотря на кратковременное пребывание частиц при высоких температурах, химическое взаимодействие напыляемых материалов с компонентами атмосферы может приводить к доминированию продуктов реакций в составе покрытий.

Результаты исследований реакционного поведения Ti_3Al , $TiAl_3$ и $TiAl$ при детонационном напылении представлены в работах [311, 315, 320]. Синтез порошков интерметаллидов Ti_3Al , $TiAl_3$ и $TiAl$ осуществляли методом теплового взрыва в механически активированных смесях порошков реагентов – титана и алюминия [303]. Покрытия наносили на стальные подложки. В качестве газа носителя использовали азот, воздух или аргон. Рентгеновские исследования порошков и покрытий проводили с помощью рентгеновского дифрактометра *D8 ADVANCE* (*Bruker AXS*, Германия) с использованием $Cu\ K\alpha$ излучения. Для серии образцов был проведен количественный рентгенофазовый анализ. Для этого был проведен полнопрофильный анализ соответствующих рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы *TOPAS 4.2* (*Bruker AXS*, Германия). Электронно-микроскопические исследования порошков и покрытий проводили на растровых электронных микроскопах *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope*

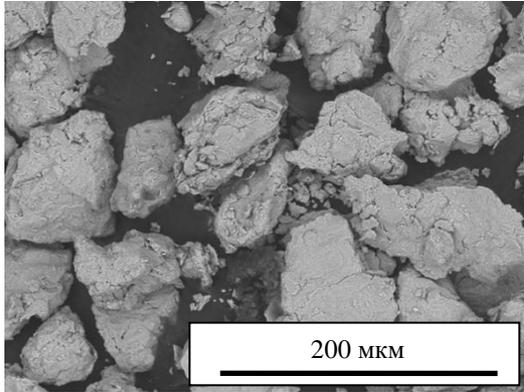
(Япония) и *Carl Zeiss EVO50* и *Merlin Carl Zeiss* (Германия). Соотношение Al/Ti в покрытиях определяли из данных энергодисперсионной спектроскопии, анализируя спектры с площади $150 \text{ мкм} \times 100 \text{ мкм}$ на поперечном шлифе покрытия. Анализ проводили с помощью приставки *EDS X-Act (Oxford Instruments)* к микроскопу *Carl Zeiss EVO50*. Тонкую структуру материала покрытий исследовали при помощи просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопа *Technai-G2 20 (FEI, США)*. Образцы для просвечивающей электронной микроскопии готовили путем воздействия на слой покрытия абразивом для получения частиц покрытия, которые затем диспергировались в этаноле при помощи ультразвуковой обработки. Каплю полученной суспензии помещали на медную сетку и высушивали. Твердость по Виккерсу измеряли при помощи прибора *DuraScan 50 (EMCO-TEST, Австрия)* с приложенной нагрузкой 300 г. Представляемые значения твердости являются средним значением из 9 измерений, доверительный интервал рассчитан для доверительной вероятности 0,95.

На рисунке 3.50 представлены микрофотографии и рентгенограммы синтезированных порошков Ti_3Al , $TiAl_3$ и $TiAl$. Параметры напыления, фазовый состав и твердость по Виккерсу покрытий, полученных в различных режимах напыления из порошков Ti_3Al , $TiAl_3$ и $TiAl$, представлены в таблице 3.9. Для того чтобы показать отсутствие влияния адсорбированных газов на поверхности порошка Ti_3Al на фазовый состав покрытий, образец порошка был подвергнут отжигу в атмосфере аргона при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, после чего был проведен рентгенофазовый анализ образца. Как следует рентгенограммы, показанной на рисунке 3.50 б, в результате отжига в материале не образуются дополнительных фаз. Таким образом, последующее обнаружение нитридных и оксидных фаз в покрытиях следует относить к взаимодействию материала с компонентами газовой атмосферы в ходе детонационного напыления.

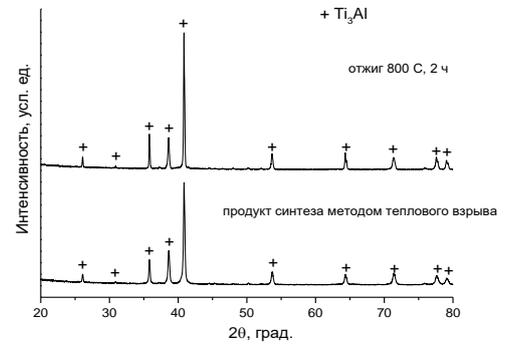
Из таблицы 3.9 видно, что Ti_3Al реагирует с азотом, присутствующим в газовой среде при использовании азота или воздуха в качестве газа-носителя, в результате чего в покрытиях образуются фазы Ti_2N и TiN . Нитрид титана TiN образуется в качестве промежуточного слоя при окислении Ti_3Al на воздухе (между интерметаллидом и оксидным слоем), при этом слой нитрида имеет большую адгезию к интерметаллиду, чем оксиды, образующиеся при окислении в атмосфере кислорода [358]. В работе [357] при детонационном напылении порошковой смеси $Ti-50\text{ат.}\%Al$ в окислительных условиях наблюдали образование титаната алюминия Al_2TiO_5 . В наших экспериментах эта фаза не была обнаружена.

На рисунке 3.51 представлены рентгенограммы покрытий, полученных детонационными напылением порошка Ti_3Al с использованием азота в качестве газа-носителя при различных соотношениях O_2/C_2H_2 . С увеличением температуры частиц при увеличении объема взрывчатой

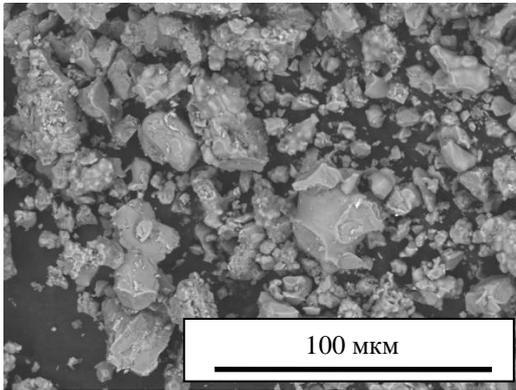
смеси при $O_2/C_2H_2=1,1$ содержание фазы Ti_2N уменьшается, а фазы TiN увеличивается. При увеличении температуры частиц при переходе от соотношения $O_2/C_2H_2=0,9$ к $O_2/C_2H_2=1,1$ при объеме взрывчатой смеси 50 % увеличивается содержание TiN в напыленных слоях.



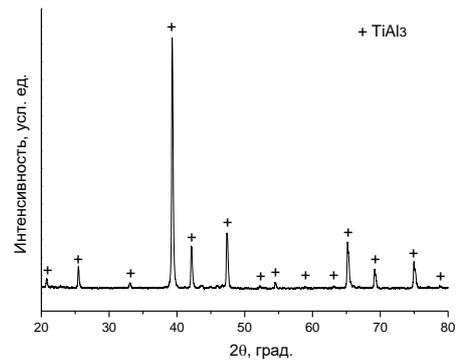
а



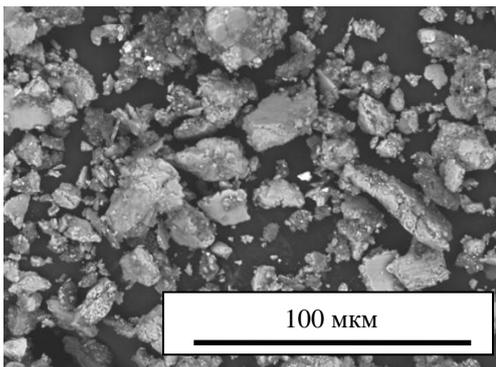
б



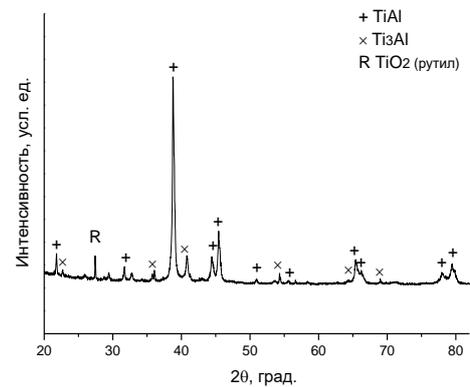
в



г



д



е

Рисунок 3.50 – Микрофотографии и рентгенограммы порошков Ti_3Al (а-б), $TiAl_3$ (в-г) и $TiAl$ (д-е), использовавшихся в экспериментах по детонационному напылению

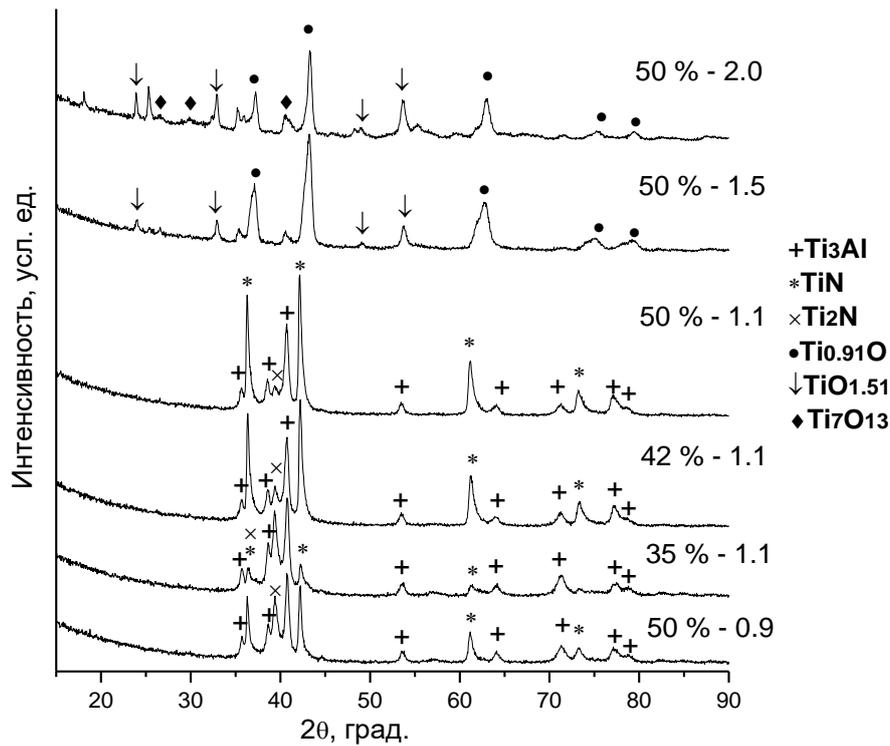


Рисунок 3.51 – Рентгенограммы покрытий, полученных детонационным напылением Ti_3Al , газ-носитель – азот. Рентгенограммы отмечены соответствующими значениями объема взрывчатой смеси и соотношения O_2/C_2H_2

Из режимов напыления, для которых на рисунке 3.51 представлены соответствующие рентгенограммы образцов, режимом, благоприятствующим сохранению фазы Ti_3Al , является режим 35 % - 1,1. В таблице 3.10 приведены значения соотношения Al/Ti (ат.) в покрытиях, напыленных с использованием азота в качестве газа-носителя. В исходном порошке соотношение Al/Ti составляло 0,383. Видно, что соотношение Al/Ti в покрытиях уменьшается при увеличении объема взрывчатой смеси и при увеличении соотношения O_2/C_2H_2 . Частичную или практически полную потерю алюминия при напылении Ti_3Al при $O_2/C_2H_2=1,5$ и $O_2/C_2H_2=2,0$ можно объяснить образованием летучих субоксидов алюминия при взаимодействии Ti_3Al с продуктами детонации [359] или механическим разрушением пленки оксида, удаляющейся с поверхности частицы вследствие ее слабого сцепления с ядром при ударе о подложку.

Таблица 3.9 – Фазовый состав покрытий, полученных детонационным напылением порошков Ti_3Al , $TiAl$ и $TiAl_3$

Состав исходного порошка	Размер частиц, мкм	Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола	O_2/C_2H_2	Газ-носитель	Фазы, образующие покрытие	Твердость по Виккерсу, HV
Ti_3Al	0–71	50	0,87	N_2	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	-
Ti_3Al	0–71	35	1,1	N_2	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	-
Ti_3Al	0–71	42	1,1	N_2	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	-
Ti_3Al	0–71	50	1,1	N_2	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	-
Ti_3Al	0–71	50	1,5	N_2	$Ti_{0.91}O$, $TiO_{1.51}$	-
Ti_3Al	0–71	50	2,0	N_2	$Ti_{0.91}O$, $TiO_{1.51}$, Ti_7O_{13}	-
Ti_3Al	40–71	30	2,0	воздух	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	-
Ti_3Al	40–71	40	2,0	воздух	Ti_3Al , TiN	760±130
Ti_3Al	40–71	30	1,5	воздух	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	-
Ti_3Al	40–71	40	1,5	воздух	Ti_3Al , TiN	700±90
Ti_3Al	40–71	30	1,1	воздух	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	410±50
Ti_3Al	40–71	40	1,1	воздух	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	530±85
Ti_3Al	0–40	30	2,0	Ar	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	-
Ti_3Al	0–40	35	2,0	Ar	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	-
Ti_3Al	0–40	40	2,0	Ar	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	-
Ti_3Al	0–40	40	1,5	Ar	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	-
Ti_3Al	0–40	40	1,1	Ar	Ti_3Al , TiN , Ti_2N	-
$TiAl$	0–71	40	2,0	Ar	$TiAl$, Ti_3Al	550±50
$TiAl$	0–71	40	1,1	Ar	$TiAl$, Ti_3Al , TiN	180±50
$TiAl_3$	0–71	40	1,1	воздух	$TiAl_3$, $TiAl$, Ti_3Al	460±40
$TiAl_3$	0–71	30	1,1	воздух	$TiAl_3$, $TiAl$	450±30

Состав исходного порошка	Размер частиц, мкм	Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола	O_2/C_2H_2	Газ-носитель	Фазы, образующие покрытие	Твердость по Виккерсу, HV
$TiAl_3$	0–71	40	1,5	воздух	$TiAl_3$, $TiAl$, Ti_3Al	470±40
$TiAl_3$	0–71	30	1,5	воздух	$TiAl_3$, $TiAl$	420±40
$TiAl_3$	0–71	40	2,0	воздух	$TiAl_3$, $TiAl$, Ti_3Al	450±70
$TiAl_3$	0–71	30	2,0	воздух	$TiAl_3$, $TiAl$	390±30

Таблица 3.10 – Соотношение Al/Ti в покрытиях, полученных напылением Ti_3Al с использованием азота в качестве газа-носителя

O_2/C_2H_2	Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола	Al/Ti (ат.)
0,9	50	0,33
1,1	35	0,36
1,1	42	0,27
1,1	50	0,28
1,5	50	0,05
2,0	50	0,06

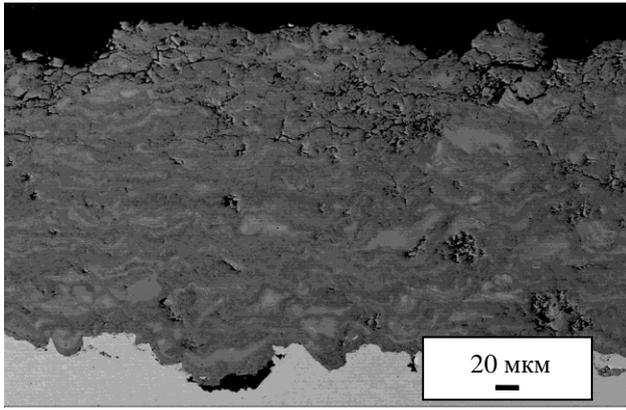
При соотношениях O_2/C_2H_2 , равных 1,5 и 2,0, покрытия практически не содержат алюминия и состоят, в основном, из оксидов титана $Ti_{0,91}O$ и $TiO_{1.51}$. Продукты окисления Ti_3Al продуктами детонации отличаются от продуктов окисления на воздухе. В последнем случае продуктами окисления являются оксиды TiO_2 и Al_2O_3 [358, 360–361].

Микроструктура покрытия, содержащего нитрид титана TiN , и покрытий, состоящих из оксидов титана, представлена на рисунке 3.52. Как и в случае напыления металлического титана, покрытия состоят из слоев, различающихся составом вследствие реакционных процессов при напылении. Слоистая структура покрытия, содержащего нитрид титана (рисунок 3.52 а-б), отличается от слоистой структуры покрытий, состоящей из оксидов титана толщиной слоев и характером распределения фаз (рисунок 3.52 в-е). На изображении, представленном на рисунке 3.52 а-б, можно различить светлые области, которые согласно картам распределения

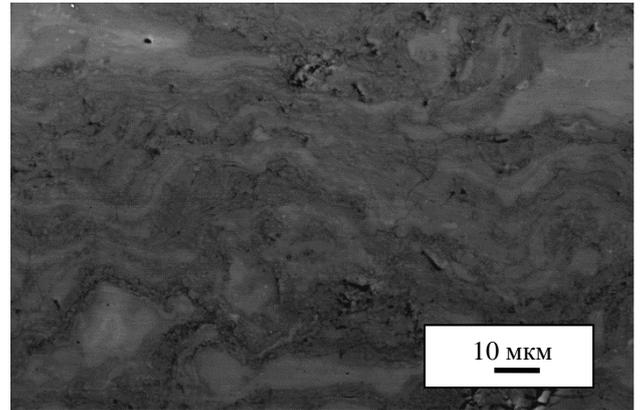
элементов (Al и Ti), приведенным на рисунке 3.53 а-в, соответствуют частицам Ti_3Al , сохранившимся в покрытии. Распределение титана оказывается равномерным (рисунок 3.53 в), в то время как распределением алюминия повторяет распределение светлых частиц на микрофотографии. Высокое содержание титана в Ti_3Al позволяет нитриду титана TiN формировать сплошной слой на поверхности частиц Ti_3Al во время напыления, благодаря чему нитрид титана остается на частицах вплоть до их осаждения на подложку (механически не отделяется от ядра Ti_3Al) и участвует в качестве фазы в формировании покрытий. В покрытиях, состоящих из оксидов титана (рисунок 3.52 в-е), хорошо различимы темные и светлые слои, при этом контраст указывает на различное соотношение Ti/O в слоях. В покрытиях, напыленных при $O_2/C_2H_2=1,5$ и объеме взрывчатой смеси, равном 50 %, светлые области имеют большую толщину, чем темные. Это можно объяснить тем, что покрытие формируется частицами, у которых еще достаточно большое ядро, имеющее высокую концентрацию титана. Материал ядра частиц формирует светлые слои в напыленном покрытии. При увеличении содержания кислорода во взрывчатой смеси до $O_2/C_2H_2=2,0$ окислению подвергается больший объем материала и объем ядра с высокой концентрацией титана и низкой концентрацией кислорода уменьшается. Поэтому в покрытии, микрофотография которого показана на рисунке 3.52 д-е, толщина темных слоев увеличивается по сравнению с покрытием, полученным при $O_2/C_2H_2=1,5$. Данные рассуждения подтверждаются результатами рентгенофазового анализа (рисунок 3.51): на рентгенограмме покрытия, полученного при $O_2/C_2H_2=2,0$, рефлексы фазы $TiO_{1.51}$ имеют более высокую интенсивность, а также присутствуют рефлексы фазы Ti_7O_{13} , что указывает на более интенсивные процессы окисления титана в данных условиях по сравнению с напылением при $O_2/C_2H_2=1,5$.

Детально исследована микроструктура покрытия, полученного при $O_2/C_2H_2=1,1$ и объеме взрывчатой смеси, равном 50 %, при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Из анализа светлопольных и темнопольных изображений (рисунок 3.54 а-б) и электронограммы (рисунок 3.54 в) можно сделать вывод, что нанокристаллиты Ti_3Al (размер кристаллитов составляет 74 нм из оценки по уширению линий на рентгенограмме порошка) сохраняются в нанесенном покрытии, в то время как продукт химического взаимодействия TiN представлен более крупными (субмикронными) частицами (рисунок 3.54 г-д). Рост частиц TiN можно объяснить дополнительным тепловыделением при образовании фазы из элементов.

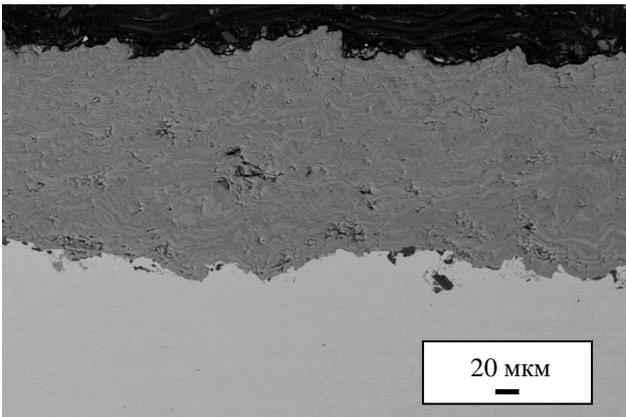
На рисунках 3.55–3.56 показаны рентгенограммы детонационных покрытий, полученных напылением Ti_3Al при различных объемах взрывчатой смеси и соотношениях O_2/C_2H_2 при использовании воздуха и аргона в качестве газов-носителей.



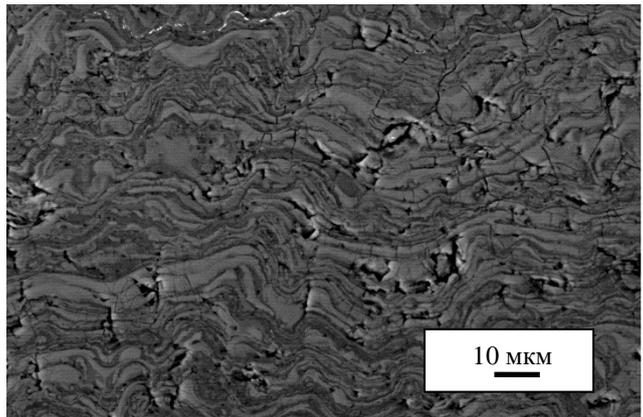
а



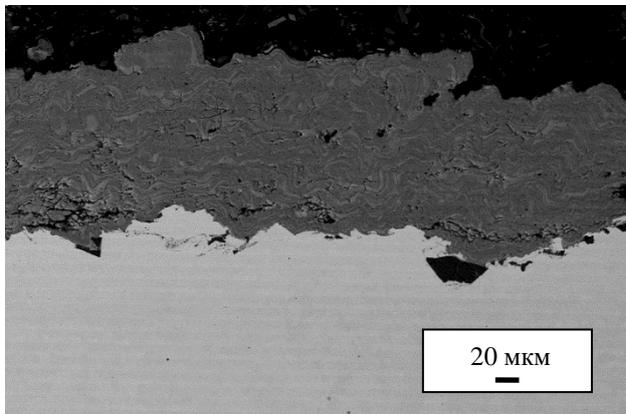
б



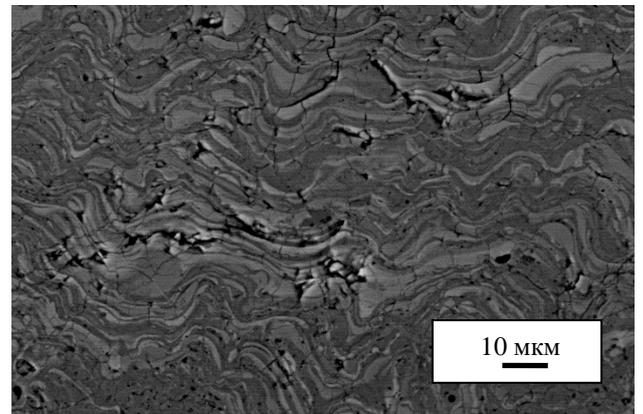
в



г



д



е

Рисунок 3.52 – Микроструктура покрытий, полученных напылением Ti_3Al при объеме взрывчатой смеси, равном 50 %, и $O_2/C_2H_2=1,1$ (а-б), $O_2/C_2H_2=1,5$ (в-г), $O_2/C_2H_2=2,0$ (д-е), газ-носитель – азот (растровая электронная микроскопия в обратно-рассеянных электронах)

В таблице 3.11 приведены данные количественного рентгенофазового анализа материала покрытий. При проведении экспериментов с использованием аргона в качестве газа-носителя (что исключало присутствие азота в стволе пушки) нитридные фазы в напыленном покрытии были также обнаружены. Их образование может быть обусловлено взаимодействием

разогретых частиц с азотом воздуха при их движении от выхода ствола детонационной пушки до подложки. На возможность взаимодействия разогретых частиц с газовой атмосферой во время движения частиц от ствола пушки до подложки при детонационном напылении указывают и другие авторы; например, в работе [169] наблюдали окисление интерметаллидов системы *Fe-Al*.

Таблица 3.11 – Количественный фазовый состав покрытий, полученных при детонационном напылении *Ti₃Al*

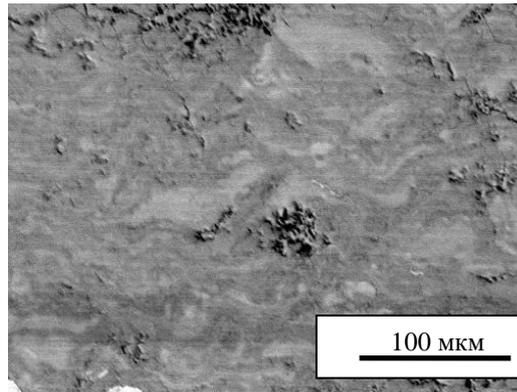
Условия напыления	Содержание <i>Ti₃Al</i> , масс. %	Содержание <i>TiN</i> , масс. %	Содержание <i>Ti₂N</i> , масс. %	Содержание <i>TiO</i> , масс. %
Фракция 40–71 мкм, 30 %, $O_2/C_2H_2=2,0$, газ-носитель воздух	74	20	6	-
Фракция 40–71 мкм, 40 %, $O_2/C_2H_2=2,0$, газ-носитель воздух	45	55	-	-
Фракция 0–40 мкм, 40 %, $O_2/C_2H_2=1,1$, газ-носитель аргон	80	-	15	5
Фракция 0–40 мкм, 40 %, $O_2/C_2H_2=2,0$, газ-носитель аргон	58	39	3	-

Из полученных данных следует, что содержание нитрида титана *TiN* увеличивается при увеличении объема взрывчатой смеси, т.е. при увеличении температуры частиц. Смещение рефлексов, отнесенных к фазе *TiN* (рисунок 3.55), в сторону больших углов при переходе от $O_2/C_2H_2=1,1$ к $O_2/C_2H_2=2,0$ указывает на возможность образования оксинитридов титана *TiN_xO_y*, где $x+y \leq 1$, что подробно обсуждается в нашей работе [311].

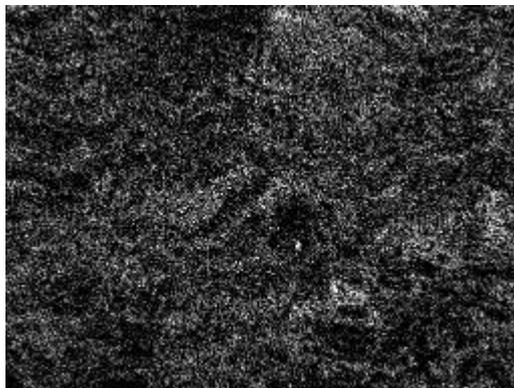
Проведена оценка температур и скоростей частиц в идеализированных условиях при отсутствии химического взаимодействия. В качестве примера, показывающего увеличение температуры и скорости частиц при увеличении объема взрывчатой смеси, в таблице 3.12 приведены результаты расчетов для частиц *Ti₃Al* размером 40 мкм на выходе из ствола детонационной пушки без учета химических превращений (расчет проведен в программе “*LIP*”).

При напылении *TiAl* наблюдается его разложение с образованием покрытия состава *Ti₃Al-TiAl*; при повышении температуры частиц при переходе от $O_2/C_2H_2=1,1$ к $O_2/C_2H_2=2,0$ дополнительно образуется нитрид титана *TiN* (рисунок 3.57). Фаза *Ti₃Al* присутствовала в

небольших количествах в синтезированном порошке (рисунок 3.50 е). В покрытии, напыленном при $O_2/C_2H_2=1,1$, содержание этой фазы выше, чем в исходном порошке. Образование фазы Ti_3Al указывает на потери алюминия при напылении, аналогично тому, что наблюдалось при напылении порошка Ti_3Al . Микроструктура покрытий изменяется при переходе от $O_2/C_2H_2=1,1$ к $O_2/C_2H_2=2,0$ (рисунок 3.58): при повышении температуры частиц в покрытии появляется слоистость, не наблюдавшаяся при $O_2/C_2H_2=1,1$. Данные энергодисперсионной спектроскопии для участка покрытия, полученного напылением порошка $TiAl$, представлены на рисунке 3.59.

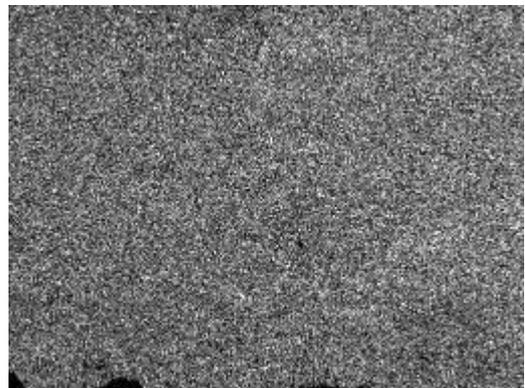


а



Al Ka1

б



Ti Ka1

в

Рисунок 3.53 – Микрофотография в режиме обратно-рассеянных электронов (а) и карты распределения элементов – Al (б) и Ti (в) для участка поперечного сечения (шлифа) покрытия, полученного напылением Ti_3Al при объеме взрывчатой смеси, равном 50 %, и $O_2/C_2H_2=1,1$

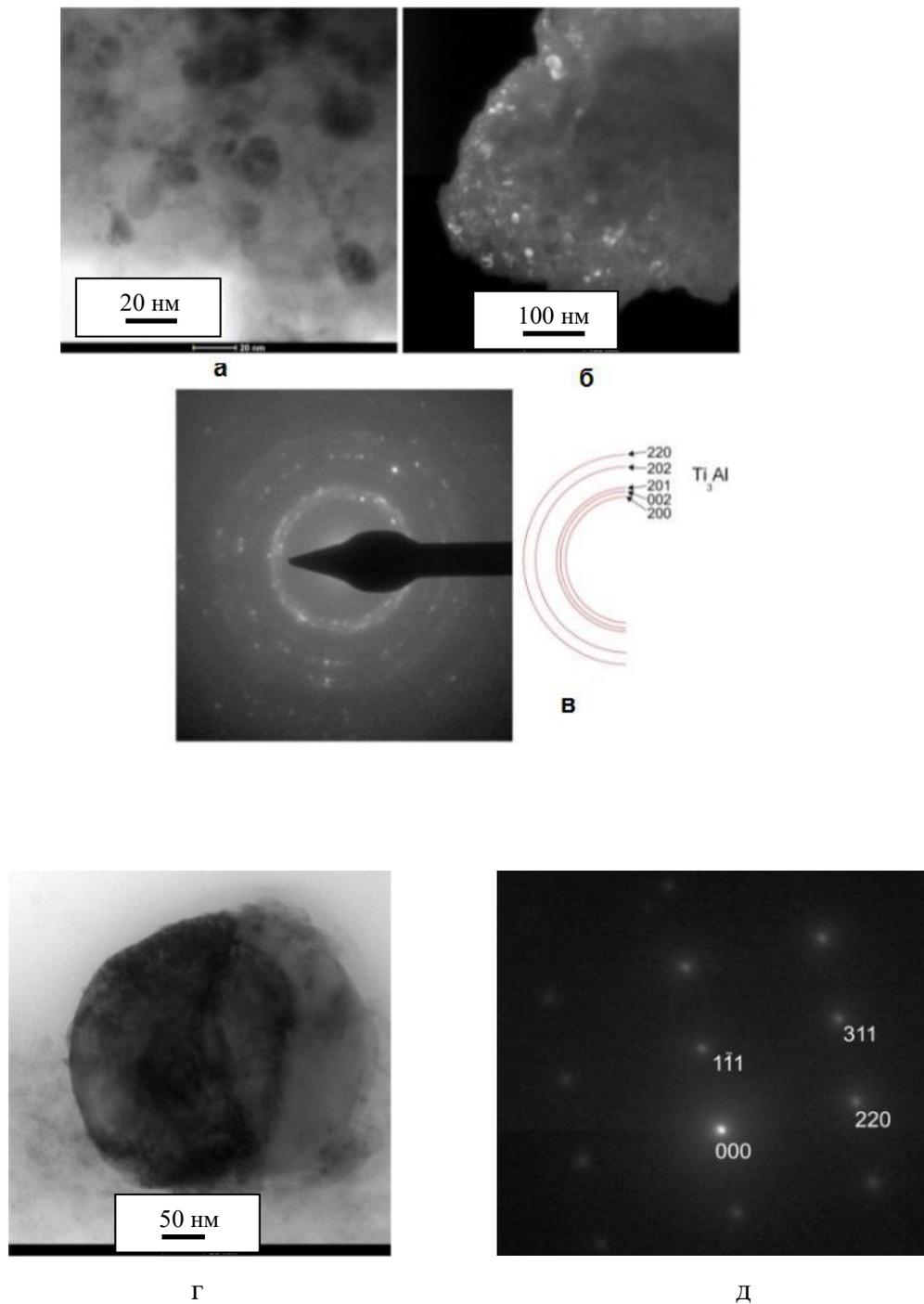


Рисунок 3.54 – Просвечивающая электронная микроскопия детонационного покрытия, полученного напылением Ti_3Al при объеме взрывчатой смеси, равном 50 %, и $O_2/C_2H_2=1,1$: а, г – светлопольные изображения областей, содержащих Ti_3Al и TiN , соответственно; б – темнопольное изображение в рефлексе Ti_3Al (200); в – электроннограмма, соответствующая фазе Ti_3Al , д – электроннограмма, соответствующая фазе TiN .

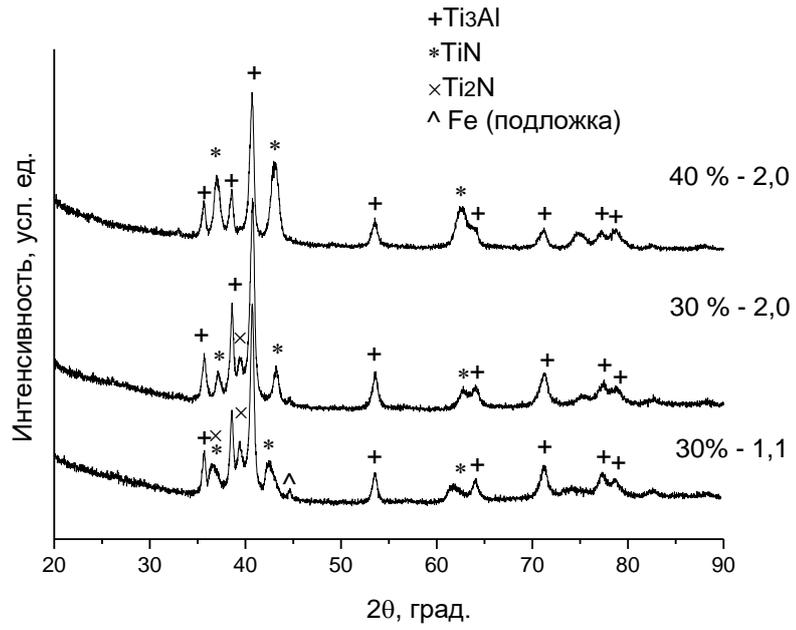


Рисунок 3.55 – Рентгенограммы покрытий, полученных при напылении Ti_3Al , газ носитель – воздух

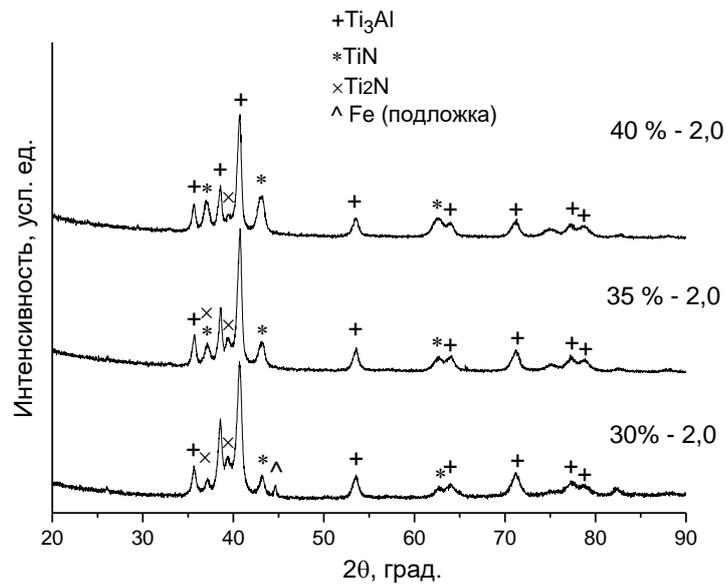


Рисунок 3.56 – Рентгенограммы покрытий, полученных при напылении Ti_3Al , газ-носитель аргон

Таблица 3.12 – Результаты расчета температур и скоростей частиц Ti_3Al размером 40 мкм на выходе из ствола детонационной пушки без учета химических превращений в процессе напыления

Характеристики взрывчатой смеси		Газ-носитель	Расчетные значения	
O_2/C_2H_2	Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола		Температура, К	Скорость, м/с
2,0	30	N_2	545	380
		воздух	545	385
2,0	40	N_2	1035	445
		воздух	1050	450

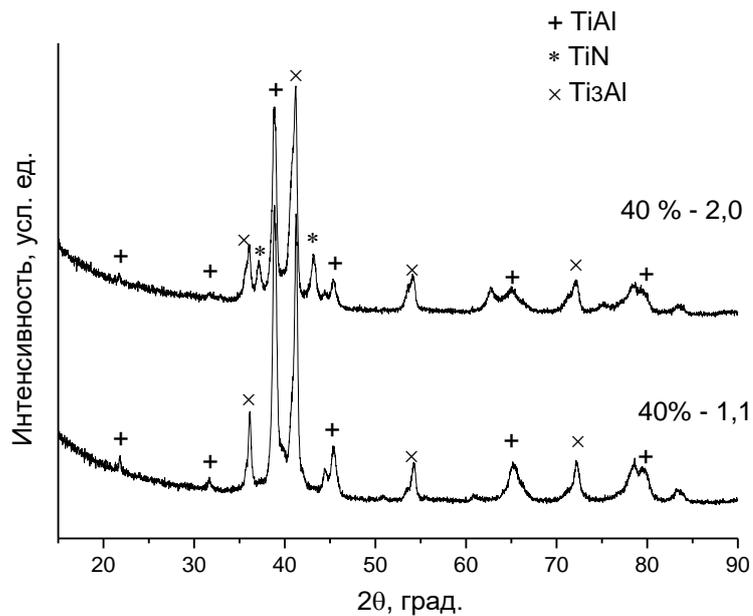
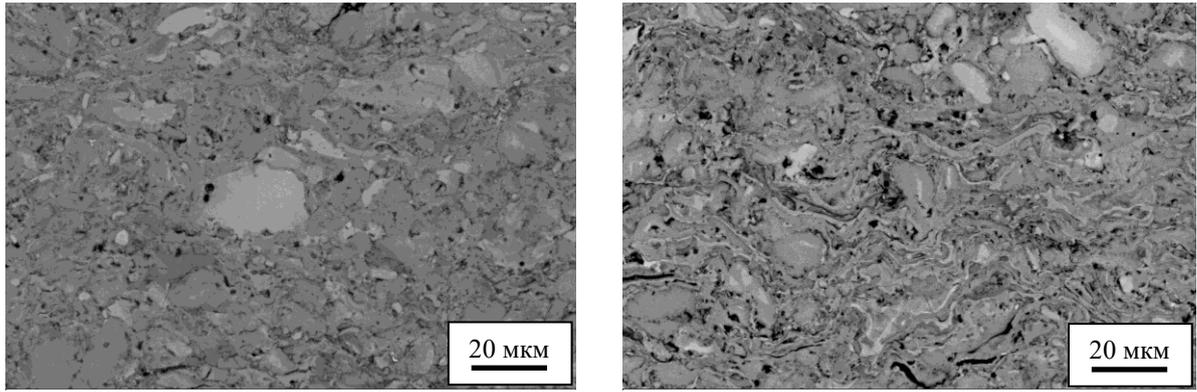


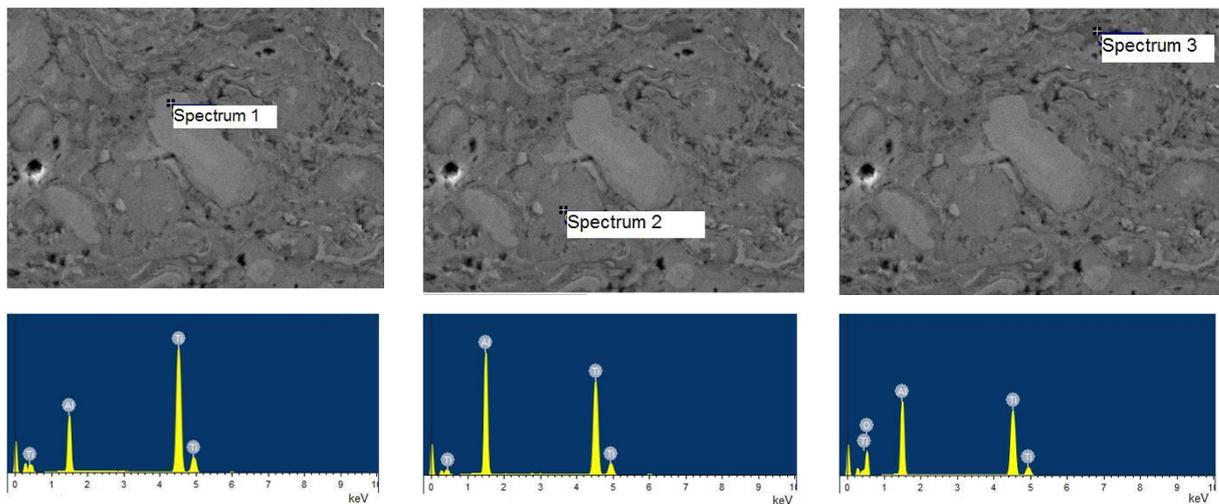
Рисунок 3.57 – Рентгенограммы покрытий, полученных при напылении $TiAl$, газ-носитель – аргон



а

б

Рисунок 3.58 – Микроструктура покрытий, полученных напылением $TiAl$: а – $O_2/C_2H_2=1,1$, б – $O_2/C_2H_2=2,0$ (объем взрывчатой смеси 40 %, газ-носитель – аргон).



состав, ат. %:

 $Ti - 73$ $Al - 27$

состав, ат. %:

 $Ti - 51$ $Al - 49$

состав, ат. %:

 $Ti - 18$ $Al - 16$ $O - 66$

Рисунок 3.59 – Данные точечного элементного анализа (энергодисперсионная спектроскопия) для участка покрытия, полученного напылением порошка $TiAl$ при $O_2/C_2H_2=2,0$, объеме взрывчатой смеси, равном 40 %, и использовании аргона в качестве газа-носителя

$TiAl_3$ оказывается более химически устойчивым по сравнению с Ti_3Al и $TiAl$ в условиях воздействия азота и продуктов детонации. $TiAl_3$ в условиях напыления подвергается разложению в небольшой степени с образованием фаз $TiAl$ и Ti_3Al , но не подвергается воздействию азота. При переходе от $O_2/C_2H_2=1,1$ к $O_2/C_2H_2=2,0$ и при увеличении объема взрывчатой смеси от 30 до 40 % существенных изменений фазового состава не происходит

(таблица 3.9, рисунок 3.60). Из рисунка 3.61 видны изменения структуры покрытий при увеличении температуры частиц, аналогичные наблюдаемым для образцов $TiAl$: в напыленном покрытии более ярко проявляется слоистость, при этом слои становятся более тонкими.

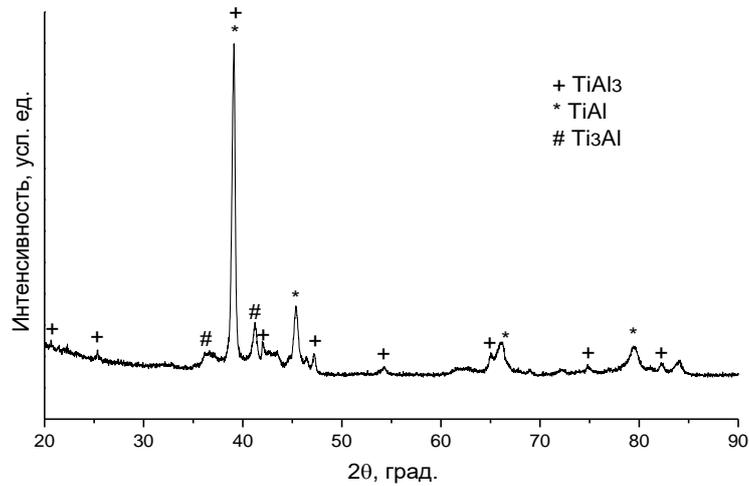


Рисунок 3.60 – Рентгенограмма покрытия, полученного при напылении $TiAl_3$ при $O_2/C_2H_2=2,0$ и объеме взрывчатой смеси 40 %

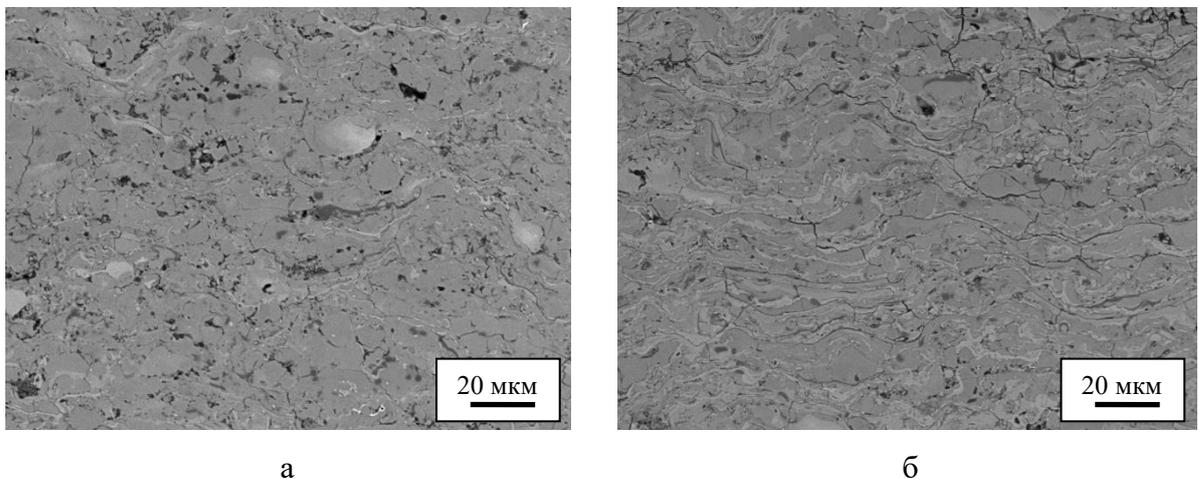


Рисунок 3.61 – Микроструктура покрытий, полученных при напылении $TiAl_3$: при $O_2/C_2H_2=1,5$ и использовании воздуха в качестве газа-носителя: а – объем взрывчатой смеси 30 %, б – 40 %.

Полученные данные указывают на необходимость учитывать возможность взаимодействия порошков Ti_3Al и $TiAl$ с азотом при использовании в качестве газов-носителей азота и воздуха. Для получения интерметаллидных покрытий $Ti_3Al-TiAl$ в качестве исходного материала для напыления целесообразно использовать $TiAl$, а напыление проводить при $O_2/C_2H_2=1,1$.

Для ряда образцов покрытий были проведены измерения твердости на поперечных шлифах (таблица 3.9). Для покрытий, полученных при напылении Ti_3Al и $TiAl$, твердость увеличивается с увеличением содержания нитридных/оксинитридных фаз. Для покрытий, полученных из $TiAl_3$, твердость практически не меняется при варьировании параметров напыления, что соответствует практически неизменному фазовому составу покрытий вследствие высокой химической стойкости $TiAl_3$ к компонентам газовой атмосферы при напылении.

Твердость материалов с матрицами из интерметаллидов $Ti-Al$ варьируется в широких пределах и зависит от размера зерна, микроструктуры и присутствия упрочняющих (керамических) включений [362–364]. Гуо с соавторами [362] наблюдали увеличение твердости композиционных слоев Ti_3Al/TiN , полученных нитрированием при обработке лазером, с увеличением содержания нитрида титана TiN . Были получены значения твердости в диапазоне 800–1000 HV . В работе [363] были получены компакты $TiAl$, твердость которых составляла 330–340 HV . Твердость плазменных покрытий на основе $TiAl$, содержащих нитридную фазу Ti_2AlN , образовавшуюся *in situ*, составляла 709 HV [364]. Таким образом, результаты, полученные в наших экспериментах, согласуются с литературными данными для композитов на основе интерметаллидов системы $Ti-Al$, упрочненных керамическими включениями.

3.2.6 Межфазное взаимодействие при образовании покрытий при напылении композиционных порошков Ti_3SiC_2-Cu

Термическое напыление МАХ-фаз до настоящего времени остается мало изученным [365–367]. Было обнаружено, что термическое напыление МАХ-фаз сопровождается химическими превращениями в напыляемом материале. При термическом напылении МАХ-фаз возникают проблемы их окисления или разложения, и, соответственно, сохранения их ценных свойств. Сонштедт с соавторами [366] сообщают об окислении соединения Ti_2AlC в процессе формирования покрытий методом высокоскоростного газопламенного напыления. Траш с соавторами [367] изучали процессы, происходящие при формировании покрытий из Ti_3SiC_2 и Ti_2AlC методами высокоскоростного газопламенного и атмосферного плазменного напыления. Образование покрытия сопровождалось разложением МАХ-фаз и образованием карбида титана, содержание которого в покрытии зависело от условий напыления.

МАХ-фазы, приведенные в контакт с металлами, могут вступать с ними в химические реакции. Одной из возможных реакций является реакция, связанная с деинтеркаляцией элемента A из решетки МАХ-фазы. Температура перитектического разложения Ti_3SiC_2 составляет 1700 °С [368]; в присутствии меди фаза Ti_3SiC_2 не будет стабильной уже при

температурах, превышающих 900 °С. Как отмечалось разделе 3.1.2, в системе Ti_3SiC_2-Cu деинтеркаляция кремния происходит при температурах, превышающих 900 °С, и приводит к образованию карбида титана; при этом кремний либо растворяется в меди, либо образует с ней соединения [276].

До публикации наших работ [282, 312, 315–316] термическое напыление композитов, состоящих из МАХ-фаз и металлов, в литературе не было представлено. Нами впервые получены покрытия из порошков 20об.% Ti_3SiC_2-Cu детонационным методом и исследованы фазовые и микроструктурные изменения в композиционном материале при напылении. Получение композиционных смесей описано в разделе 3.1.2. Морфология частиц порошка композита 20об.% Ti_3SiC_2-Cu представлена на рисунке 3.62. Смешение порошков проводили в мельнице АГО-2 при ускорении мелющих шаров, равном $400 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, в течение 5 мин. В экспериментах по детонационному напылению в качестве газа-носителя использовали азот. Напыление проводили при соотношениях O_2/C_2H_2 , равных 1,1, 2,0 и 2,5. Объем взрывчатой смеси варьировали от 30 до 60 %. Дистанция напыления составляла 100 мм.

Для проведения анализов использовали растровый электронный микроскоп *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope* (Япония). Поперечное сечение образцов исследовали на шлифах, подвергнутых травлению раствором хлорида железа (III) $FeCl_3$. Раствор готовили путем растворения 10 г $FeCl_3 \cdot H_2O$ в 100 мл дистиллированной воды с последующим добавлением 3 мл концентрированной соляной кислоты HCl . Тонкую структуру материала покрытий исследовали при помощи просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопа *Technai-G2 20 (FEI, США)*. Подготовку образцов осуществляли аналогично приготовлению образцов покрытий из Ti_3Al . Для проведения рентгеновских исследований порошка и детонационных покрытий использовали дифрактометр *D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия)* с излучением $Cu \text{ K}\alpha$. Для определения размеров кристаллитов фаз в покрытиях был проведен полнопрофильный анализ соответствующих рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы *TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Германия)*. Твердость покрытий по методу Виккерса определяли на поперечных шлифах при помощи прибора *402-MVD (Wolpert Wilson Instruments, Германия)* при нагрузке 100 г. Представляемые значения твердости являются средним значением из 10 измерений. Доверительный интервал рассчитывали для доверительной вероятности 0,95.

На рисунка 3.63 представлены рентгенограммы композиционного порошка 20об.% Ti_3SiC_2-Cu и детонационных покрытий, полученных в различных условиях. При $O_2/C_2H_2=1,1$ и объеме взрывчатой смеси, равном 30 %, фазовый состав порошка при напылении сохраняется. При значениях объема взрывчатой смеси, равных 40–60 % от объема ствола, и $O_2/C_2H_2=1,1$ формировались покрытия с измененным фазовым составом вследствие протекания

реакции (3.4'), обсуждавшейся в разделе 3.1.2. Кремний может образовывать пересыщенные твердые растворы в меди вследствие быстрого охлаждения напыляемых частиц, достигнувших подложки, от расплавленного состояния. При полном растворении кремния, содержащегося в Ti_3SiC_2 , в меди, содержащейся в композите изучаемого состава, содержание кремния в растворе будет составлять 4 ат. %, что не превышает максимально возможную растворимость кремния в меди 11 ат. % (равновесное значение для температуры 842 °С [262]). Приведенная реакция протекает в напыляемом материале и при увеличении содержания кислорода во взрывчатой смеси до 2,5.

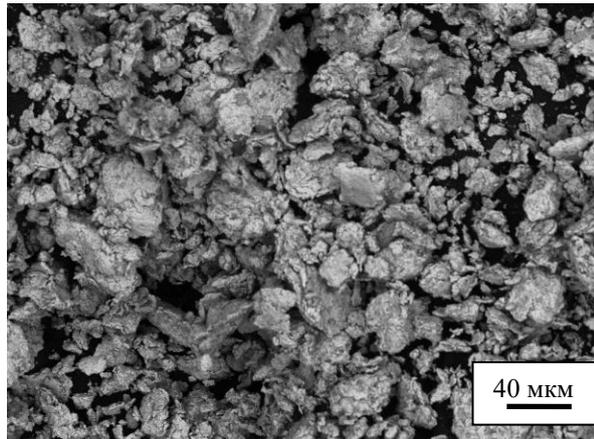


Рисунок 3.62 – Морфология порошка 20об.% Ti_3SiC_2 -Cu, полученного механической обработкой порошков силикокарбида титана Ti_3SiC_2 и меди в мельнице АГО-2

Расчетные температуры и скорости частиц в условиях напыления 30 % - 1,1, 50 % - 1,1 и 30 % - 2,5 представлены в таблице 3.13. Расчет проведен в программе “ЛИН”. Увеличение объема взрывчатой смеси от 30 до 50 % при постоянном соотношении O_2/C_2H_2 приводит к увеличению температур и скоростей частиц. Увеличение содержания кислорода во взрывчатой смеси до $O_2/C_2H_2=2,5$ при объеме взрывчатой смеси 30 % приводит к уменьшению скоростей частиц и температур для частиц размером 20 и 40 мкм. Микроструктура и морфология поверхности детонационных покрытий, полученных при напылении композиционного порошка 20об.% Ti_3SiC_2 -Cu в условиях 50 % - 1,1 и 30 % - 2,5, представлены на рисунке 3.64, из которого можно однозначно заключить о плавлении меди в обоих режимах. Дополнительный разогрев частиц может происходить при их движении от выхода ствола до подложки. В режиме 30 % - 1,1 фазовый состав покрытия соответствует фазовому составу порошка.

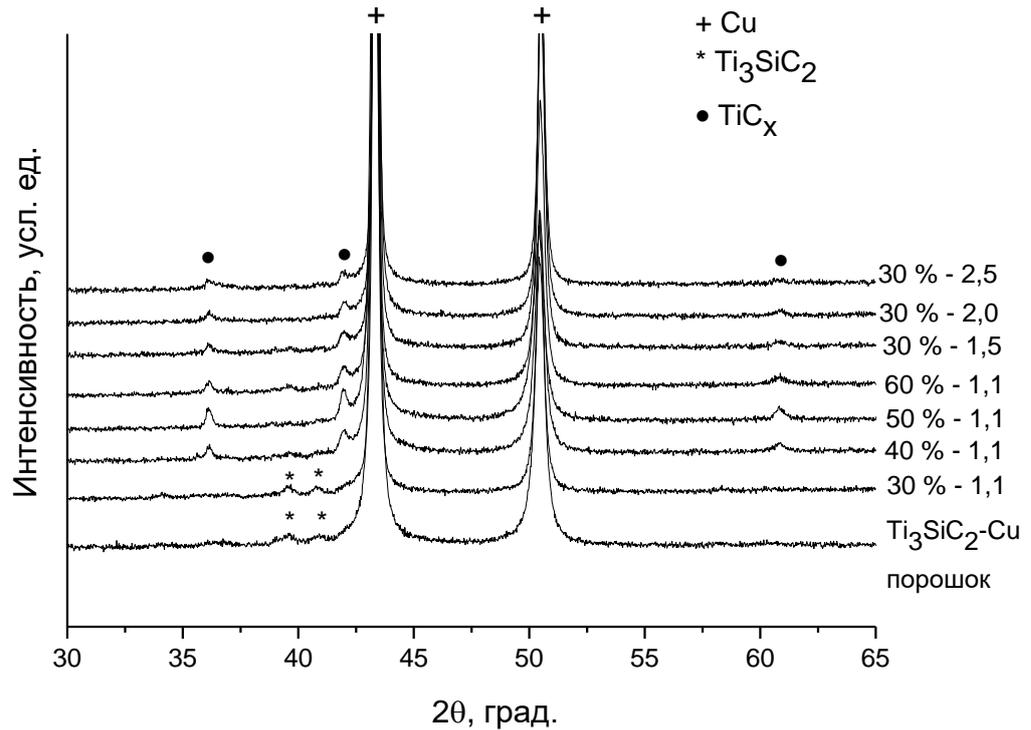


Рисунок 3.63 – Рентгенограммы композиционного порошка 20об.% Ti_3SiC_2-Cu и детонационных покрытий, полученных напылением данного порошка в различных условиях

Из данных просвечивающей электронной микроскопии следует, что композиционные покрытия с фазовым составом $TiC_x-Cu(Si)$ имеют наноразмерные кристаллиты (рисунок 3.65), что согласуется с данными, полученными из анализа рентгенограмм. В таблице 3.14 приведены параметры решетки меди и твердого раствора $Cu(Si)$, размер кристаллитов фаз покрытий и твердость по Виккерсу. Наноразмерные кристаллиты меди и силикокарбида титана в композиционном порошке сформировались благодаря использованию высокоэнергетической обработке в мельнице АГО-2.

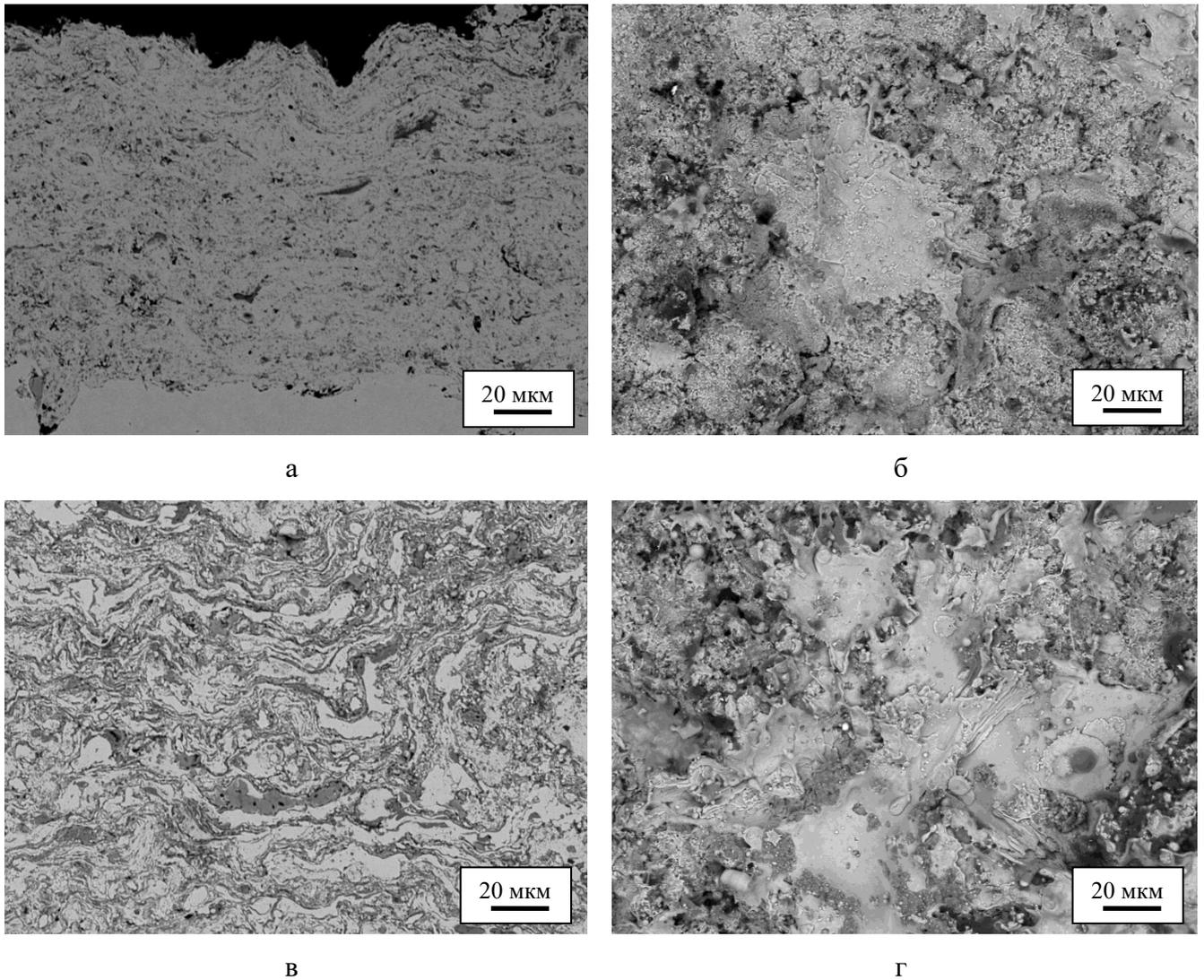


Рисунок 3.64 – Микроструктура (а, в) и морфология поверхности (б, г) детонационных покрытий, полученных при напылении композиционного порошка 20об.% Ti_3SiC_2-Cu : а-б – объем взрывчатой смеси 50 %, $O_2/C_2H_2=1,1$, в-г – объем взрывчатой смеси 30 %, $O_2/C_2H_2=2,5$.

Таблица 3.13 – Результаты расчета температур и скоростей частиц меди размером 20, 40 и 60 мкм (газ-носитель – воздух) на выходе из ствола детонационной пушки

Характеристики взрывчатой смеси		Расчетные значения					
O_2/C_2H_2	Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола	Температура, К			Скорость, м/с		
		20	40	60	20	40	60
1,1	30	680	1110	990	430	315	260
1,1	50	2050	1500	1355	560	425	340
2,5	30	600	960	1015	365	270	220

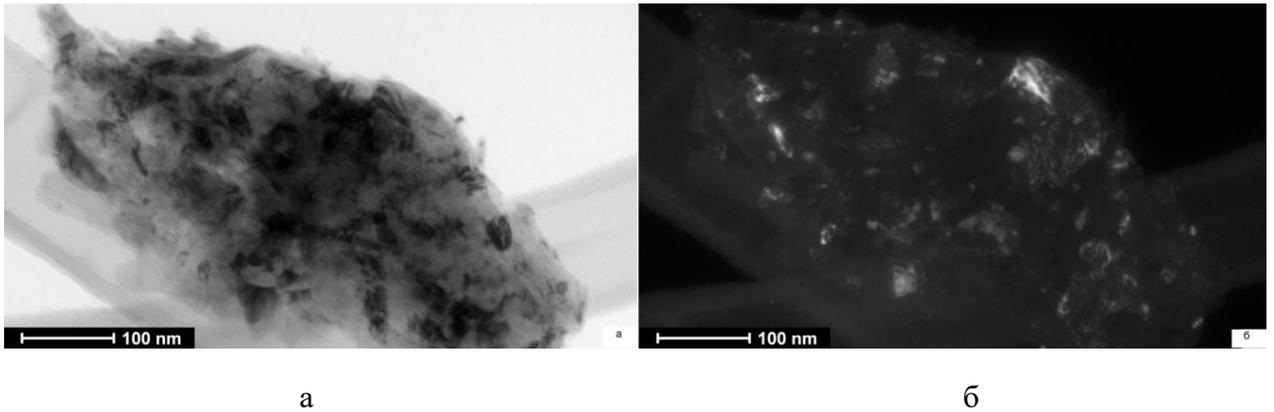


Рисунок 3.65 – Просвечивающая электронная микроскопия покрытия, полученного напылением порошка 20об.% Ti_3SiC_2-Cu при $O_2/C_2H_2=1,1$ и объеме взрывчатой смеси, равном 50 %: а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение в рефлексе меди $Cu(111)$.

Как было отмечено в разделе 3.1.2, параметр решетки меди в исходном порошке составляет 3.615 Å. Параметр решетки меди в композиционном порошке 20об.% Ti_3SiC_2-Cu несколько увеличивается относительно исходного порошка, что может быть связано с растворением остаточных количеств титана или кремния (содержащихся в синтезированном порошке Ti_3SiC_2) в меди во время механической обработки порошковой смеси в мельнице (таблица 3.14). В покрытии, полученном с использованием режима 30 % - 1,1, параметр решетки меди сохраняется. Размер кристаллитов меди в покрытии несколько увеличивается по сравнению с композиционным порошком, что объясняется термическим воздействием при детонационном напылении.

Более высокие параметры решетки меди в покрытиях, нанесенных при $O_2/C_2H_2=1,1$ и объемах взрывчатой смеси 40–60 %, а также в режимах 30 % - 1,5 и 30 % - 2,0, объясняются растворением кремния и образованием твердого раствора $Cu(Si)$ при охлаждении. Как видно из таблицы 3.14, покрытия состава $TiC_x-Cu(Si)$ имеют более высокие значения твердости по сравнению с покрытием, наследующим фазовый состав композиционного порошка. Наноконпозиционные покрытия с наименьшим размером кристаллитов матрицы (полученные в режиме 50 % - 1,1) имеют более высокую твердость. Размер кристаллитов матрицы определяется скоростью охлаждения расплава, которая будет выше в случае более высоких скоростей частиц, более тонких сплетов и диспергирования частиц при ударе. Так, из сравнения микрофотографий на рисунке 3.64 б, г можно сделать вывод о возможности более высоких скоростей охлаждения в режиме 50 % - 1,1 по сравнению с режимом 30 % - 2,5.

Таблица 3.14 – Параметры решетки меди и твердого раствора $Cu(Si)$, размер кристаллитов фаз и твердость по Виккерсу покрытий, полученных из порошка 20об.% Ti_3SiC_2-Cu

Состав (порошок, покрытие)	Объем взрывчатой смеси, % объема ствола	O_2/C_2H_2	Параметр решетки $Cu/Cu(Si)$, Å	Размер кристаллитов $Cu/Cu(Si)$, нм	Размер кристаллитов Ti_3SiC_2/TiC_x , нм	Твердость по Виккерсу, HV
20об.% Ti_3SiC_2-Cu порошок	-	-	3,616	35	20	-
Ti_3SiC_2-Cu покрытие	30	1,1	3,616	50	20	130±20
$TiC_x-Cu(Si)$ покрытие	40	1,1	3,619	40	40	215±15
$TiC_x-Cu(Si)$ покрытие	50	1,1	3,621	30	50	270±15
$TiC_x-Cu(Si)$ покрытие	60	1,1	3,618	47	30	220±40
$TiC_x-Cu(Si)$ покрытие	30	1,5	3,616	60	35	190±20
$TiC_x-Cu(Si)$ покрытие	30	2,0	3,616	60	40	180±15
$TiC_x-Cu(Si)$ покрытие	30	2,5	3,615	68	25	170±30
Cu покрытие	40	1,1	3,616	40	-	-

Для того, чтобы определить, является ли быстрое охлаждение расплава достаточным условием образования нанокристаллитов меди в покрытии или для нанокристаллизации необходимо стабилизирующее действие дисперсных включений, были проведены эксперименты по напылению порошка меди в условиях участия расплавленных частиц в образовании покрытия. На рисунке 3.66 показана морфология поверхности покрытия, полученного в режиме 40 % - 1,1, указывающая на процессы плавления частиц. Размер кристаллитов в данном покрытии составил 40 нм, что указывает на то, что скорость охлаждения в процессе формирования покрытия достаточна для образования наноструктурного материала при кристаллизации расплава.

Проведенные исследования показали, что при напылении композитов, содержащих МАХ-фазы в контакте с металлом, необходимо учитывать химическое взаимодействие между ними, влияющее на свойства материала. Разложение МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в контакте с медью приводит к резкому снижению электропроводности композитов (раздел 3.1.2). Важным результатом является нахождение условий образования покрытий $TiC_x-Cu(Si)$ из порошков Ti_3SiC_2-Cu , поскольку материалы с карбидными включениями и химически модифицированной

металлической матрицей могут представлять интерес с точки зрения разработки композитов с повышенной механической прочностью [369].

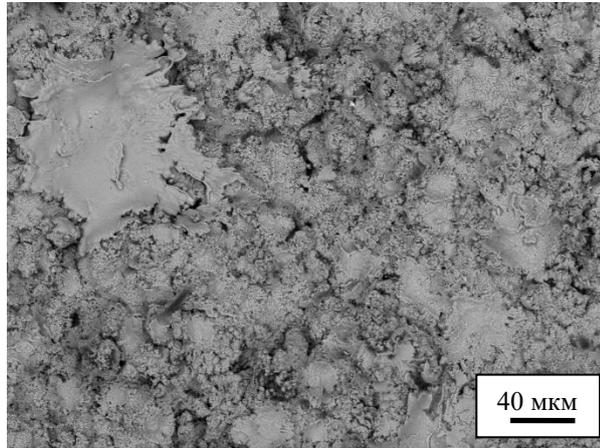


Рисунок 3.66 – Морфология поверхности покрытия, полученного напылением порошка меди при $O_2/C_2H_2=1,1$ и объеме взрывчатой смеси, равном 40 %

3.2.7. Зависимость фазового состава и структуры покрытий от структуры напыляемого порошка Ti_3SiC_2-Cu

Было изучено влияние структуры композиционной смеси Ti_3SiC_2-Cu на структуру покрытий и процессы межфазного взаимодействия при напылении [282]. При напылении смеси порошков силикокарбида титана Ti_3SiC_2 и меди, полученной смешением в ступке, реакция межфазного взаимодействия начинается в более мягких условиях напыления (рисунок 3.67), чем при напылении композиционных агрегатов, полученных обработкой порошков Ti_3SiC_2 и меди в планетарной шаровой мельнице, и проходит в первом случае лишь частично вследствие малой площади границы раздела между фазами в смеси, полученной смешением в ступке.

Покрытия, полученные из таких смесей, имеют неравномерную микроструктуру (рисунок 3.68). На рентгенограммах покрытий присутствуют дополнительные рефлексы, присутствие которых может быть обусловлено окислением Ti_3SiC_2 , отсутствующим при напылении композиционных агрегатов благодаря защитному действию медной матрицы. Для нагрева частиц Ti_3SiC_2 , не внедренных в медную матрицу, до температуры начала химического взаимодействия с медью, оказывается достаточным объем взрывчатой смеси, равный 30 %, в то время как для композиционного порошка требуется объем взрывчатой смеси, равный 40 % (раздел 3.2.6).

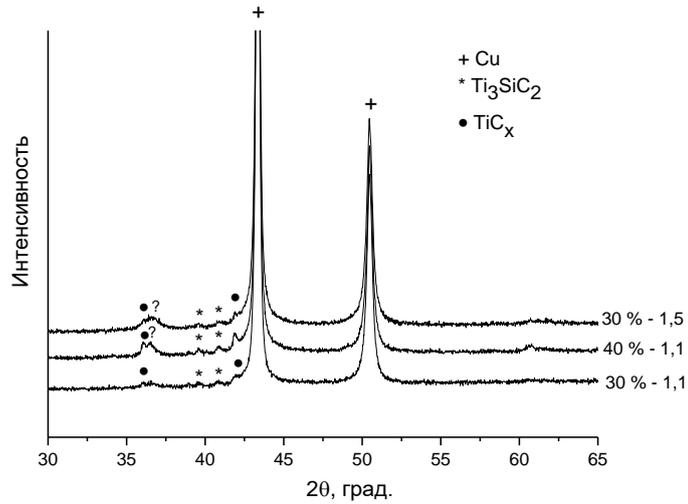
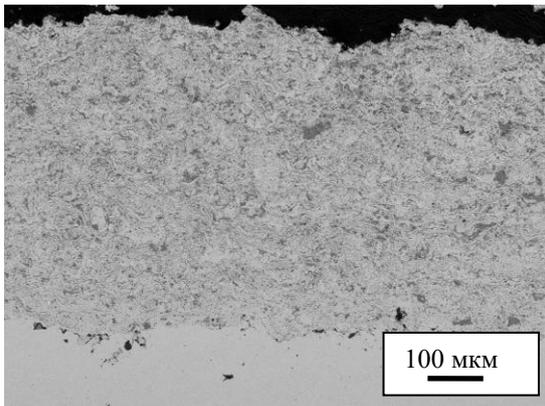
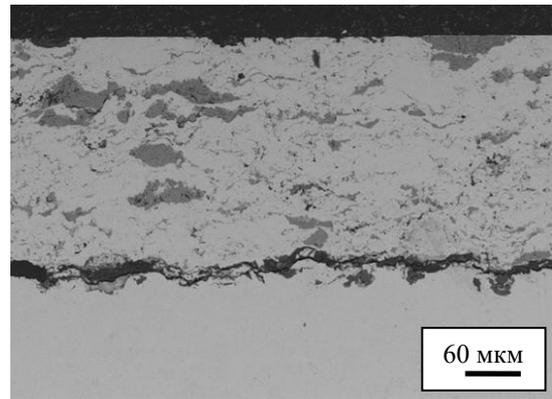


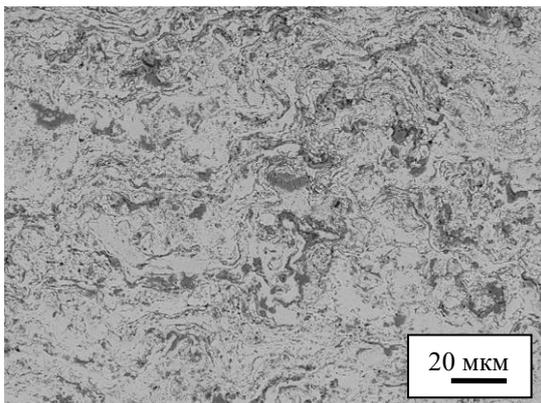
Рисунок 3.67 – Рентгенограммы покрытий, полученных напылением смеси 20об.% Ti_3SiC_2-Cu , полученной смешением порошков Ti_3SiC_2 и Cu в ступке



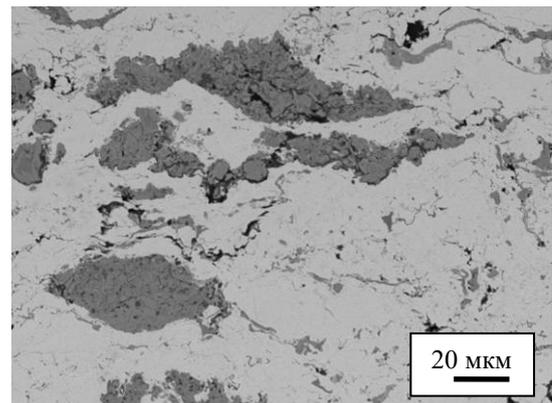
а



б



в



г

Рисунок 3.68 – Микроструктура детонационных покрытий, полученных напылением порошка 20об.% Ti_3SiC_2-Cu при объеме взрывчатой смеси 30 %, $O_2/C_2H_2=1,5$: а-б – смесь, получена перемешиванием в ступке, в-г – смесь подвергнута обработке в планетарной шаровой мельнице АГО-2.

3.2.8 Прочность сцепления детонационных покрытий с подложкой

Для определения прочности сцепления покрытий с подложкой применяли штифтовой метод [200, 370–371]. Растровую электронную микроскопию образцов после испытаний проводили на микроскопе *Hitachi-3400S* (Япония). Элементный анализ отдельных областей торцевой поверхности штифтов осуществляли при помощи приставки для энергодисперсионной спектроскопии *NORAN Spectral System 7* (*Thermo Fisher Scientific Inc.*, США). Величины прочности сцепления с подложкой покрытий, полученных при напылении порошков 20об.% Ti_3SiC_2-Cu и Ti_3Al , представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Прочность сцепления с подложкой покрытий, полученных при напылении порошков 20об.% Ti_3SiC_2-Cu и Ti_3Al (газ-носитель воздух, подложка – сталь)

Напыляемый материал	O_2/C_2H_2	Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола	Прочность сцепления с подложкой, МПа
20об.% Ti_3SiC_2-Cu	1,1	30	64±5
20об.% Ti_3SiC_2-Cu	1,1	50	78±5
20об.% Ti_3SiC_2-Cu	2,5	30	44±5
Ti_3Al	1,1	30	51±5
Ti_3Al	2,0	30	38±5
Ti_3Al	2,0	40	37±5

С увеличением температуры частиц Ti_3SiC_2-Cu при $O_2/C_2H_2=1,1$ при увеличении объема взрывчатой смеси от 30 до 50 % прочность сцепления возрастает от 64 до 78 МПа. При сохранении величины объема взрывчатой смеси на уровне 30 % и увеличении соотношения O_2/C_2H_2 до 2,5 прочность сцепления с подложкой уменьшается до 44 МПа. Таким образом, прочность сцепления покрытий, полученных из порошков 20об.% Ti_3SiC_2-Cu не коррелирует с протеканием межфазного взаимодействия в системе Ti_3SiC_2-Cu . Уменьшение прочности сцепления с подложкой при переходе к $O_2/C_2H_2=2,5$ может быть связано с уменьшением скорости частиц (таблица 3.13). Из полученных данных можно сделать вывод, что для достижения высокой прочности сцепления с подложкой следует использовать напыление при $O_2/C_2H_2=1,1$.

Интересным результатом является более высокая прочность сцепления с подложкой покрытия, полученного напылением Ti_3Al в «холодных» условиях напыления, соответствующих

большей степени сохранения фазы Ti_3Al в покрытии, по сравнению с режимами, благоприятствующими взаимодействию Ti_3Al с компонентами газовой атмосферы. Из полученных данных можно заключить, что фазовый состав покрытий, полученных из Ti_3Al при использовании воздуха в качестве газа-носителя, оказывает влияние на прочность сцепления с подложкой. Полученные величины согласуются с прочностью сцепления с подложкой покрытий на основе интерметаллидов и оксидов, полученных методами термического напыления [372].

Фрактографические исследования образцов (штифтов) показывают, что разрушение при испытаниях происходит как по границе покрытие/подложка, так и между слоями покрытия (рисунки 3.69–3.70).

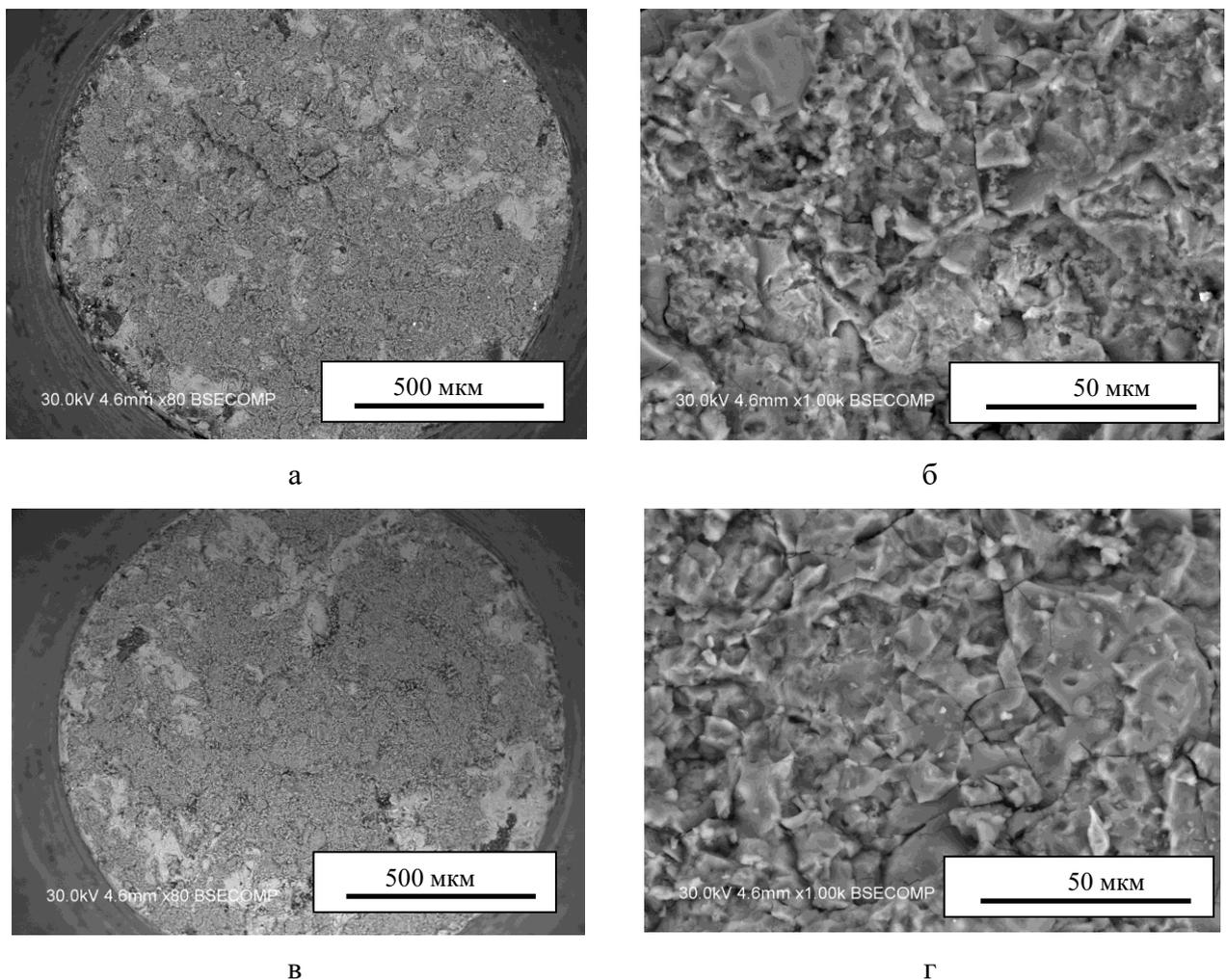
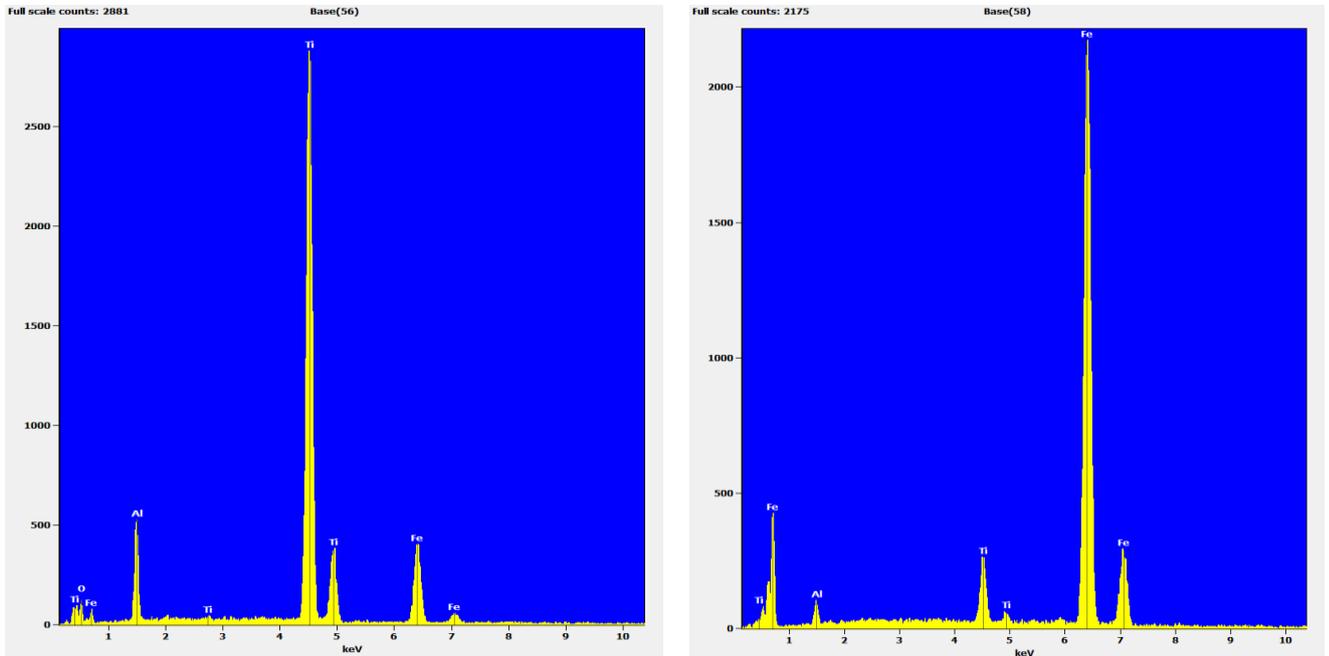


Рисунок 3.69 – Торцевая поверхность штифта (образцы получены при измерении прочности сцепления покрытия с подложкой штифтовым методом), напыление Ti_3Al при $O_2/C_2H_2=2,0$ и объеме взрывчатой смеси 30 % (а-б) и 40 % (в-г). Газ-носитель воздух, подложка – сталь, величины прочности указаны в таблице 3.15. Микрофотографии (б, г) сняты с темных областей микрофотографий (а, в) – областей разрушения материала покрытий

Темные области на рисунке 3.69 а, в соответствии с материалом покрытия, что следует из данных микроструктурных исследований (рисунок 3.69 б, г) и элементного анализа (рисунок 3.70). Таким образом, приведенные значения прочности сцепления с подложкой являются нижней оценкой истинного значения величины.



типичный спектр от темных областей

типичный спектр от светлых областей

Рисунок 3.70 – Элементный анализ темных и светлых областей на рисунке 3.69 (а, в)

3.3. Выводы по главе 3

1. На примере получения композитов B_4C-TiB_2 синтезом карбида бора и диборида титана в смеси реагентов $Ti-B-C$ при электроискровом спекании показано, что распределение реагента (титана), входящего в состав фазы с более высокой температурой плавления (TiB_2), в порошковой смеси является ключевым фактором устранения пористости спеченных материалов. Равномерное распределение титана в смеси реагентов достигается посредством механической обработки порошков в мельнице. Трещиностойкость композитов B_4C-TiB_2 , полученных в данной работе, составляет $5,9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что значительно превышает трещиностойкость монофазного карбида бора ($2,9\text{--}3,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Преимуществом получения данных композитов методов электроискрового спекания является малая продолжительность цикла – нагрев и выдержка при максимальной температуре составляют суммарно 14 мин.

2. Показано, что при электроискровом спекании композиционных порошков, полученных механической обработкой компонентов в планетарной шаровой мельнице и представляющих собой агрегаты неправильной формы с шероховатой поверхностью, плавление материала и локальные химические реакции происходят по границам агрегатов.

3. Показано, что фазовый состав детонационных покрытий может быть существенно изменен относительно фазового состава исходных порошков за счет осуществления контролируемых химических реакций в современных установках детонационного напыления: реакций с газообразными продуктами детонации и аморфным углеродом (образующимся при неполном сгорании топлива) и реакций с газом-носителем. Фазовый состав и структура детонационных покрытий зависят от соотношения O_2/C_2H_2 , объема взрывчатой смеси и природы газа носителя.

4. Показано, что метастабильные фазы в детонационных покрытиях могут образовываться в результате химических взаимодействий напыляемого материала с продуктами детонации.

5. Установлено, что в случае взаимодействия напыляемых материалов с газообразными компонентами атмосферы напыления характерными структурными элементами детонационных покрытий являются чередующиеся слои, различающиеся по химическому и фазовому составам.

6. Установлено, что процессы фазо- и структурообразования в покрытиях, полученных при напылении смеси порошков, отличаются от наблюдаемых при напылении композиционного порошка, полученного механической обработкой компонентов в планетарной шаровой мельнице.

ГЛАВА 4

ПРИМЕНЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ И ИМПУЛЬСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛА И ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ НЕЖЕЛАТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4.1 Структура и свойства композитов «металлическая матрица-частицы металлического стекла», полученных горячим прессованием с использованием индукционного нагрева

4.1.1 Преимущества металлического стекла как упрочняющей фазы в композитах с металлической матрицей

Аморфные металлические сплавы (металлические стекла) представляют собой широкий класс материалов [373–375] с перспективными механическими свойствами и высокой коррозионной стойкостью. Благодаря аморфной структуре металлические сплавы упруго деформируются до 2 % и превосходят кристаллические сплавы по величине прочности. Основным методом получения аморфных сплавов – закалка из расплава. Первые аморфные сплавы получали при скорости охлаждения порядка $10^6 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ путем разливки расплава на вращающийся медный диск. По мере разработки теории образования аморфных сплавов развивались подходы к дизайну состава сплавов, становились менее жесткими требования к скорости охлаждения и увеличивался размер образцов аморфных сплавов, получаемых закалкой.

Аморфные металлические сплавы могут быть получены и при помощи механической обработки порошковых смесей [172]. В случае получения аморфных сплавов в порошковом состоянии представляют интерес возможности их консолидации с сохранением аморфной структуры или при контроле степени кристаллизации. Так, в работе [376] аморфный сплав на основе алюминия, полученный механической обработкой порошков, компактировали методом электроискрового спекания под давлением 400 и 600 МПа при температуре в области переохлажденной жидкости. Сплавы в порошковом состоянии могут быть также получены измельчением лент – продуктов синтеза сплавов быстрой закалкой [377] или путем распыления инертным газом (газовой атомизацией) [293, 378]. При компактировании аморфных сплавов, находящихся в порошковом состоянии, в значительной степени снимаются ограничения на размер получаемых изделий.

Аморфные металлические сплавы представляют интерес в качестве компонентов композитов и промежуточных слоев. Фольги из аморфных сплавов могут использоваться для соединения металлических и керамических материалов [379–381]. Аморфный сплав может

сохранить свою структуру в слоистом объекте или трансформироваться в композиционный слой, состоящий из нескольких кристаллических фаз, в том числе продуктов химического взаимодействия с материалом соединяемых пластин. Реакционное поведение аморфного сплава как промежуточного слоя может существенно отличаться от материала того же состава, имеющего кристаллическое строение, что отразится на механических характеристиках объекта в целом. Показано, что прочность соединения пластин нитрида кремния при помощи промежуточного слоя, представляющего собой металлический сплав, зависит от кристаллической структуры сплава и в случае первоначально аморфного состояния сплава оказывается более высокой при одном и том же элементном составе [379]. Равномерность химического состава аморфного сплава по поверхности ленты или фольги определяет особенности поведения и активность материалов в химических реакциях и процессах спекания. В работе [382] использовали аморфные ленты при создании композитов по технологии, использующей литье. Следует отметить работу Харимкара с соавторами [383], в которой предпринята попытка компактировать ленты аморфных сплавов с осажденным на их поверхность металлом.

Низкая пластичность объемных металлических стекол при растяжении обусловлена негомогенностью деформации – склонностью к образованию локализованных полос сдвига, приводящих к катастрофическому разрушению материала. Для ветвления полос сдвига, которое бы позволило повысить пластичность материала, было предложено создавать композиты с нанодисперсными выделениями кристаллической фазы в аморфной матрице [384–386], а также композиты, содержащие кристаллические фазы в форме дендритов [387].

При температурах ниже температуры стеклования T_g материал находится в аморфном состоянии; выше температуры стеклования сплав находится в состоянии переохлажденной жидкости [388]. При переходе через температуру стеклования свойства материала резко изменяются, и вязкость материала резко падает. В области переохлажденной жидкости между температурой стеклования и температурой кристаллизации T_x металлическое стекло ведет себя как вязкая жидкость, и материал может подвергаться формованию.

В традиционных композитах с металлическими матрицами дисперсные керамические частицы позволяют увеличить механическую прочность материала и износостойкость по сравнению с материалом матрицы [389–391], при этом существенное значение имеет совместимость матрицы и упрочняющей фазы. К снижению эффективности упрочнения могут приводить такие эффекты, как отсутствие смачивания частиц упрочняющей фазы металлом матрицы и химическое взаимодействие на границе раздела матрица/упрочняющая фаза, приводящее к повышению хрупкости материала. Отсутствие смачивания на границе раздела матрица/упрочняющая фаза приводит к формированию остаточной пористости, которую

сложно удалить при спекании. Для повышения смачивания между упрочняющими частицами и матрицей перспективным представляется создание композитов из компонентов (фаз), имеющих один и тот же тип химической связи. Так, предприняты попытки использовать металлы с более высокой температурой плавления и более высокой механической прочностью для упрочнения легкоплавких и менее прочных металлов [392–393]. В работе Кси с соавторами [393] сообщается о преимуществах титанового сплава в качестве упрочняющей фазы для композита с магниевой матрицей по сравнению с частицами карбида кремния с точки зрения достижения более высокой пластичности композита.

Различие в коэффициентах термического расширения керамики и металла могут стать причиной накопления остаточных напряжений в композите, подвергнутом термической обработке. Несмотря на то, что много усилий направлено на достижение равномерного распределения упрочняющих частиц в металлических матрицах, существует проблема образования агрегатов из упрочняющих частиц, особенно при повышении их концентрации. В смесях порошков матричного металла и упрочняющих частиц упрочняющие частицы будут образовывать агрегаты, если размер частиц матричного металла больше. Слипенюк с соавторами [394] показали, что для данного соотношения размеров частиц матричного металла и упрочняющих частиц существует критическое содержание упрочняющей фазы, при котором частицы этой фазы образуют агрегаты, которые в свою очередь вызывают ухудшение механических свойств спеченных материалов.

В спеченном материале агрегаты керамических упрочняющих частиц будут содержать основную долю пористости [394–395], поскольку температура спекания обычно выбирается исходя из свойств металлической матрицы – материала с гораздо меньшей температурой плавления по сравнению с керамикой. В этом отношении желательно иметь матричный материал и упрочняющую фазу, которые будут хорошо спекаться в одном и том же температурном диапазоне.

В соответствии с изложенными выше соображениями интерес представляют композиционные материалы с металлическими матрицами, в которых распределены частицы металлического стекла. Частицы металлического стекла могут играть роль препятствий движению дислокаций в матричном металле или выступать в качестве фазы, несущей часть механической нагрузки. Поведение композиционных порошков соответствующих составов при компактировании будет существенно отличаться от поведения порошков – прекурсоров традиционных композитов с металлической матрицей и упрочняющими керамическими частицами. Преимущество металлического стекла в качестве упрочняющей фазы состоит в его деформируемости и спекаемости в температурной области переохлажденной жидкости, а при комнатной температуре стекло будет представлено твердыми частицами упрочняющей фазы.

Для спекания композитов необходим тщательный подбор температурных и временных режимов для того, чтобы не допустить кристаллизации металлического стекла.

Подробный обзор методов получения и свойств композитов «металлическая матрица - металлическое стекло» был проведен в нашей работе [396]. Идея использовать аморфные сплавы для упрочнения металлов появилась в литературе около 30 лет назад, но в то время не получила широкого резонанса [397–398]. В работе [397] было предложено использовать проволоку и ленты из аморфных сплавов в качестве упрочняющих элементов композита на основе алюминиевого сплава. Ленты и проволока из аморфного сплава помещались между дисками из сплава, после чего сборка подвергалась горячему прессованию при температуре, при которой алюминиевый сплав деформировался в режиме сверхпластичности, а аморфный сплав не подвергался плавлению или кристаллизации. Аморфные металлические сплавы использовали в той форме, в которой они были получены методами быстрой закалки (проволока, ленты), и вопросы измельчения и диспергирования металлического стекла для получения композитов с изотропными свойствами в работе не рассматривались. В том же году появилась первая работа по созданию композитов, в которых упрочняющая фаза была представлена частицами аморфного металлического сплава [398]. Смесь порошков металлического стекла *Ni-Mo-Cr-B* и алюминиевого сплава *Al2014* подвергали компактированию и жидкофазному спеканию. Вследствие того, что режим спекания не был оптимизирован, компакты сохраняли высокую остаточную пористость. Повторное прессование и спекание позволили в некоторой степени снизить пористость, но данная методика оказалась малоэффективной: для композита с содержанием аморфного сплава 20 об. % операции повторного прессования и спекания позволили снизить остаточную пористость с 39 % до 33 %. Процессы, происходящие в аморфном металлическом сплаве при спекании, в работе детально не рассматривали. В 1998 году появилась работа [399], в которой сплав *Fe-W*, полученный механическим сплавлением порошков и состоящий из аморфной фазы и нанокристаллитов вольфрама, использовали для упрочнения железа. Уплотнение данного материала представляло собой сложную задачу, и авторам не удалось получить высоких механических характеристик. Из результатов работ [397-399] можно заключить, что исследования в данном направлении не были продолжены по причине нерешенных проблем устранения остаточной пористости и невысоких механических характеристик полученных материалов. Следует подчеркнуть, что в указанных работах не использовали преимуществ консолидации композита в области переохлажденной жидкости металлического стекла.

В последние годы интерес к металлическим стеклам как упрочняющим фазам для композитов с металлической матрицей появился вновь благодаря прогрессу в понимании структуры и разработке принципов создания многокомпонентных аморфных сплавов [373–375,

400]. Использование частиц металлического стекла в качестве упрочняющей фазы представляется рациональным для магния и алюминия, а также их сплавов. Температуры спекания композиционных порошков ограничены температурой кристаллизации металлического стекла и могут оказаться низкими для эффективного уплотнения порошковых смесей, содержащих матричные металлы и сплавы с более высокими температурами плавления. Данная концепция была изложена в нашей работе [401] и соответствующая ей схема представлена на рисунке 4.1.

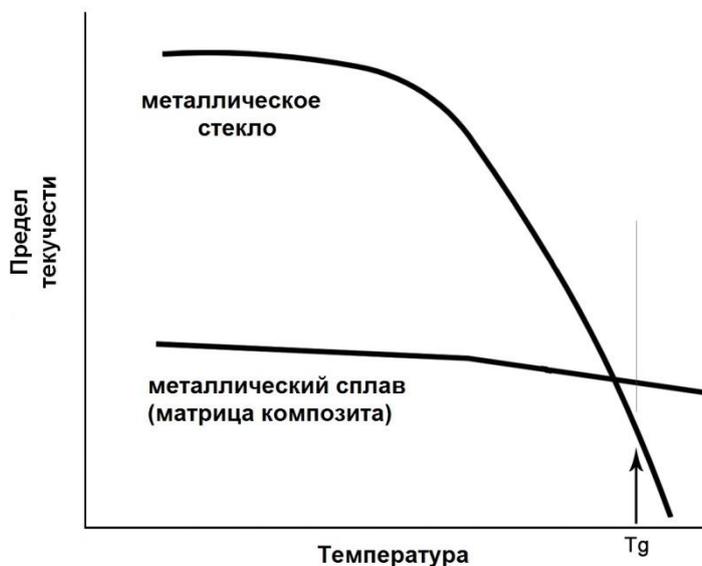


Рисунок 4.1 – Схематичное изображение изменений предела текучести металлического стекла и кристаллической металлической матрицы с температурой [401]

Аморфная составляющая композита может быть введена в качестве компонента в порошковую смесь. При этом необходимо получить равномерное перемешивание порошков матричного металла и порошка металлического стекла. Существует и другая возможность: механическое сплавление в многокомпонентной смеси металлов. В работе Ботты с соавторами [402] механическое сплавление в смеси порошков *Al-Fe-Zr* приводило к образованию аморфной фазы, при этом часть алюминия оставалась кристаллической. Порошок, состоящий из аморфной и кристаллической фаз, подвергался компактированию методом интенсивной пластической деформации для сохранения аморфной структуры упрочняющей фазы. Смешение порошков металлического стекла и металла представляется более гибким вариантом с точки зрения отсутствия ограничений на состав матричного металла и стекла.

Детальные исследования процессов получения, структуры и механических свойств композиционных материалов с металлическими матрицами, упрочненных частицам металлических стекол, были проведены на композитах с матрицей из алюминия [27–32]. В

работе Скудино с соавторами [32] были получены композиты с алюминиевой матрицей, упрочненные частицами аморфного сплава на основе циркония $Zr_{57}Ti_8Nb_{2.5}Cu_{13.9}Ni_{11.1}Al_{7.5}$, и проведено исследование их механических свойств. Композиты содержали 40 и 60 об. % металлического стекла. Поведение композитов не описывалось правилом смесей: предел текучести, определенный экспериментально, был меньше предсказанного правилом смесей. Причиной различия были структурные особенности композитов: образование сетки из упрочняющих частиц вследствие их высокого объемного содержания в композите.

В работе [403] была исследована применимость взрывного компактирования для консолидации композитов «металлическая матрица - металлическое стекло». Взрывное компактирование смесей порошка металлического стекла на основе железа (содержание в композите 5–20 масс. %) и порошка металлического алюминия (или $Ni-Al$) приводило к образованию хрупких материалов, содержащих остаточную пористость. Основным результатом было повышение твердости композиционного материала по сравнению с матричным металлом. Авторами работы предложен следующий механизм сохранения аморфной фазы: локальное плавление в высокотемпературных зонах компакта, возникающих при взрывном компактировании, и быстрое охлаждение. Можно предположить, что в данном процессе не подвергающаяся плавлению часть металлического стекла не сможет выполнить функцию связующего по механизму перехода в состояние переохлажденной жидкости из-за кратковременного воздействия на материал при взрывном компактировании.

Можно заключить, что для достижения высоких механических характеристик материала консолидация композитов «металлическая матрица-металлическое стекло» должна включать помимо действия давления, и термическое воздействие. Действительно, в работах [30–32] использовали метод горячей экструзии, а в работах [404–405] использовали метод электроискрового спекания. Можно предположить, что в условиях электроискрового спекания при протекании электрического тока через порошковый компакт могут возникнуть условия, приводящие к кристаллизации и образованию продуктов химического взаимодействия на границе раздела металл/аморфный сплав вследствие формирования локальных областей повышенного электрического сопротивления на границах между порошковыми агрегатами. В случаях, когда металлическое стекло является основным компонентом композита, а металл (кристаллическая составляющая) используется в качестве добавки, металл деформируется и заполняет поры между частицами металлического стекла, как было показано в работе [404] на примере материала из металлического стекла на основе железа с добавками меди в качестве кристаллического компонента. В условиях сохранения аморфной структуры металлического стекла (ограничений по температуре спекания) для устранения пористости требуется давление, которой позволит металлу, играющему роль связки, деформироваться и заполнять поры.

В качестве общего вывода из анализа литературных данных следует отметить, что поведение частиц аморфных сплавов, находящихся в металлических матрицах, в условиях быстрого компактирования остается мало изученным.

В представленных ниже разделах представлены результаты исследований структуры и свойств композитов «металлическая матрица - металлическое стекло». Работа [406] посвящена упрочнению алюминиевого сплава, а в работе [401] впервые металлическим стеклом был упрочнен сплав магния. Компактирование композиционных порошков осуществлялось горячим прессованием с использованием индукционного нагрева.

4.1.2 Структура и механические свойства композита «магний-сплав

AZ91-Zr₅₇Nb₅Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀»

Для получения композитов с металлической матрицей, упрочненных частицами металлического стекла, использовали сплав магния, близкий по составу к коммерческому сплаву AZ91 ($Mg_{91.4}Al_{8.1}Zn_{0.4}Mn_{0.1}$, ат. %, интервал плавления 468–598 °С [407]). Гомогенный сплав был получен индукционной плавкой в холодном тигле в атмосфере аргона. Затем спиннингованием расплава из сплава были получены ленты толщиной 30 мкм и шириной 1–1,5 мм. Ленты разрезали на кусочки длиной 2–3 мм.

В качестве упрочняющей фазы был выбран аморфный сплав *Vitalloy 6* состава $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ [408]. Ленты сплава, полученные спиннингованием расплава, разрезали на кусочки длиной 2–3 мм. Полученный материал подвергали измельчению в вибрационной мельнице в атмосфере аргона в течение 15 ч. К полученному порошку добавляли кусочки лент магниевого сплава и продолжали обработку в течение 7 ч в атмосфере аргона. Композиционный порошок содержал 15 об. % металлического стекла.

Компактирование композиционных порошков осуществляли с использованием индукционного нагрева композиционных смесей в стальной пресс-форме с помощью электрического тока частотой 10 кГц. Температура спекания составляла 440 °С, время выдержки при данной температуре – 2 мин. Спекание проводили в вакууме при давлении 50 МПа. Скорость нагрева до максимальной температуры составляла 100 °С·мин⁻¹. Диаметр спеченного образца составлял 10 мм.

Температуру стеклования и кристаллизации определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при помощи прибора *PerkinElmer* (США). Скорость нагрева при анализе составляла 10 °С·мин⁻¹.

Морфологию композиционных порошков и микроструктуру композита исследовали при помощи растровой электронной микроскопии на приборе *LEO S440* (Германия). Фазовый

анализ композитов проводили с помощью дифрактометра *Panalytical X'Pert* (Нидерланды) с *Cu K α* излучением. Прочность композитов на сжатие определяли с помощью теста на одноосное сжатие на приборе *Zwick 1455* (Германия). Сжатию подвергали образцы в форме параллелепипеда высотой 4 мм и поперечным сечением 2 мм×2 мм. Скорость деформации составляла 10^{-3} с^{-1} . Ниже приводятся средние значения предела прочности и предела текучести из 3 измерений и доверительный интервал для доверительной вероятности 0,95.

На рисунка 4.2 а представлена микрофотография композиционного порошка *AZ91-Zr₅₇Nb₅Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀*, полученная в режиме обратно-рассеянных электронов. Из микрофотографии следует, что частицы металлического стекла (светлые частицы на темном фоне) равномерно распределены в матрице сплава. Микрофотография, показанная на рисунке 4.2 б показывает, что частицы металлического стекла оказываются внедренными в матрицу магниевого сплава.

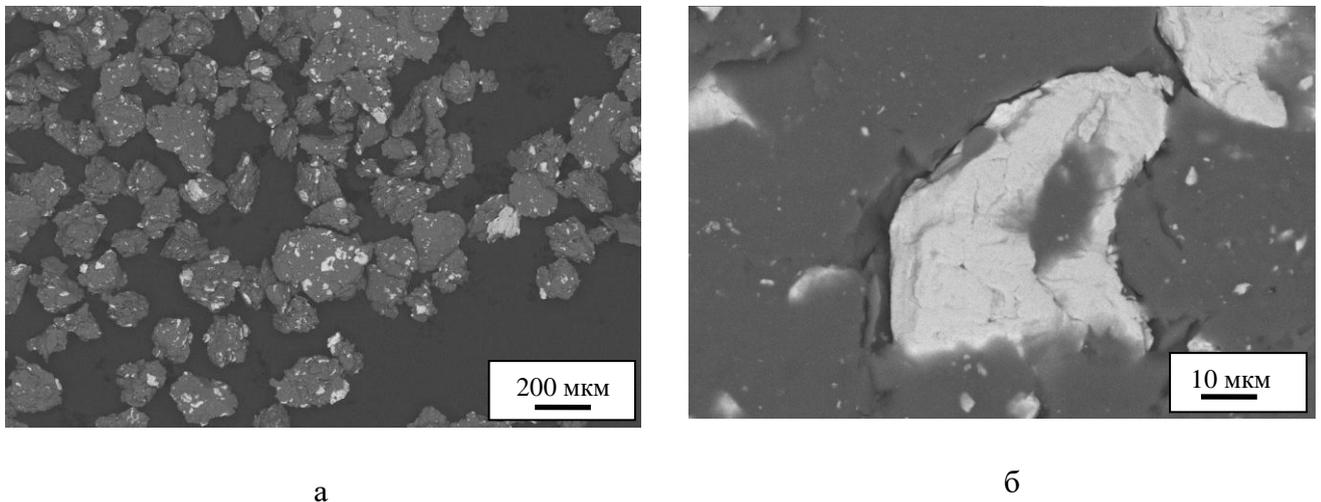


Рисунок 4.2 – Морфология композиционных частиц *AZ91-15об.%Zr₅₇Nb₅Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀* (а) и детали строения композиционной частицы (б)

Методом ДСК были определены температура стеклования T_g и кристаллизации T_x стекла *Zr₅₇Nb₅Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀*, которые составляют 414 и 477 °C, соответственно. Температура спекания T_{sint} – 440 °C – была выбрана исходя из того, что спекание должно быть проведено при температуре в области переохлажденной жидкости для аморфного сплава, в то же время не превышающей температуру солидуса матричного сплава T_{sol} : $T_{sol} > T_{sint} > T_g$.

На рисунке 4.3 показан общий вид компакта *AZ91-Zr₅₇Nb₅Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀*. Как видно из фотографии, спеченный материал имеет равномерную структуру в масштабе образца. При быстром спекании композита оказывается возможным сохранить аморфную структуру упрочняющих частиц и предотвратить нежелательные реакции образования хрупких интерметаллидных фаз. На рисунке 4.4 представлены микроструктура и рентгенограмма

спеченного образца композита $AZ91-15\text{об.}\%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$. О присутствии аморфной фазы в спеченном материале свидетельствуют гало с максимумом на $2\theta \approx 37^\circ$ на рентгенограмме. Из рентгенограммы следует, что матричный сплав представляет собой магний с включениями фазы $Mg_{17}Al_{12}$.

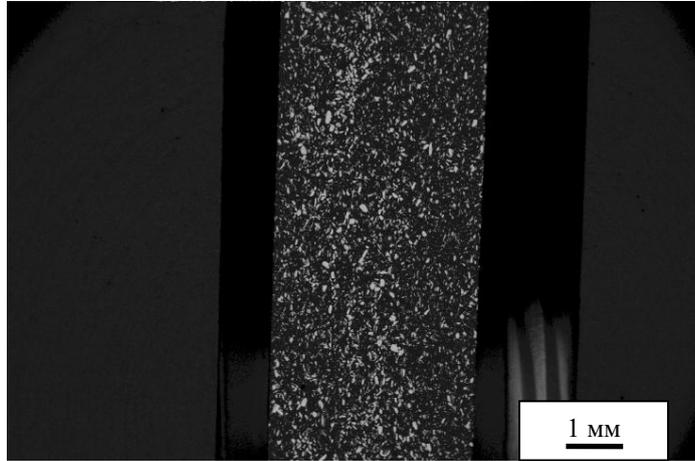
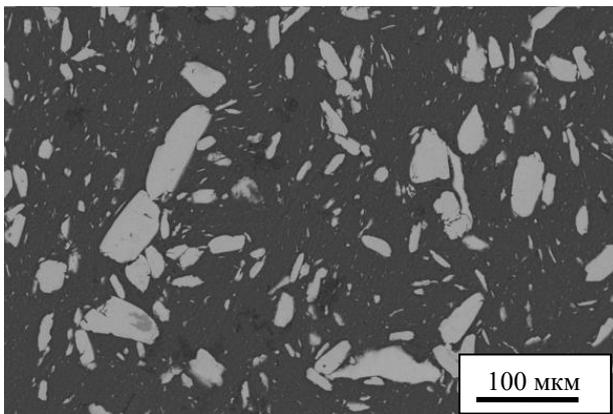
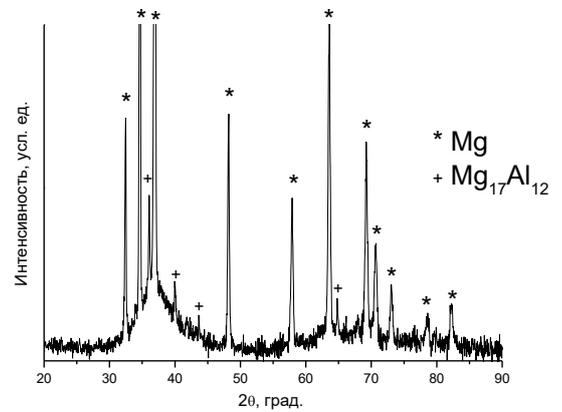


Рисунок 4.3 – Общий вид образца $AZ91-15\text{об.}\%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$, спеченного горячим прессованием с использованием индукционного нагрева. Показан скол образца в держателе электронного микроскопа



а



б

Рисунок 4.4 – Микроструктура (а) и рентгенограмма (б) компакта $AZ91-15\text{об.}\%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$

Кривые сжатия композита $AZ91-15\text{об.}\%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ и матричного сплава $AZ91$ представлены на рисунке 4.5. Предел текучести и прочности сплава $AZ91$ составляют 140 ± 10 и 400 ± 10 МПа, соответственно. В композите $AZ91-15\text{об.}\%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ данные свойства достигают значений 330 ± 12 и 540 ± 10 МПа, соответственно. Деформация при разрушении составляет 21 % для матричного сплава и 11 % для композита. Таким образом, для композита

на основе магниевого сплава, упрочненного частицами металлического стекла, было достигнуто существенное увеличение предела текучести и прочности по сравнению с матричным сплавом.

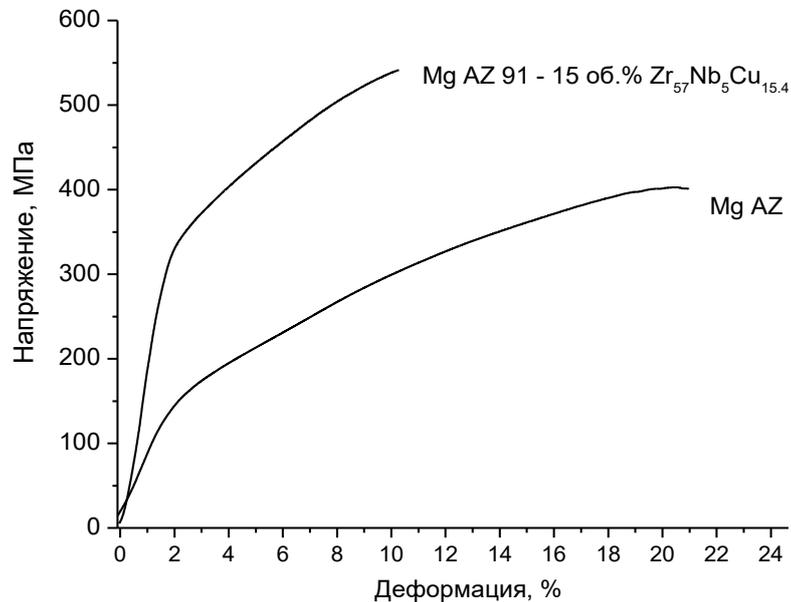


Рисунок 4.5 – Кривые сжатия композита $AZ91-15\text{об.}\%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ и матричного сплава $AZ91$

Расчет по правилу смесей в модели Войта позволяет сделать верхнюю оценку предела текучести композита [409]. Предел текучести сплава $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ составляет 1880 МПа [408]. Тогда верхняя оценка предела текучести композита $AZ91-15\text{об.}\%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ по модели Войта будет составлять

$$0,15 \times 1880 + 0,85 \times 140 = 282 + 119 = 401 \text{ МПа.}$$

4.1.3 Структура и механические свойства композита «алюминиевый сплав

$Al520.0-Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ »

В качестве матрицы был выбран сплав алюминия 520.0, основным легирующим элементом в котором является магний (10 масс. %) [410]. Интервал плавления сплава $Al520.0$ составляет 450–605 °С. Композиционный порошок $Al520.0-15\text{об.}\%Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ был получен способом, аналогичным способу получения композиционного порошка на основе магниевого сплава, описанному в разделе 4.1.2. Время обработки лент аморфного сплава $Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ в

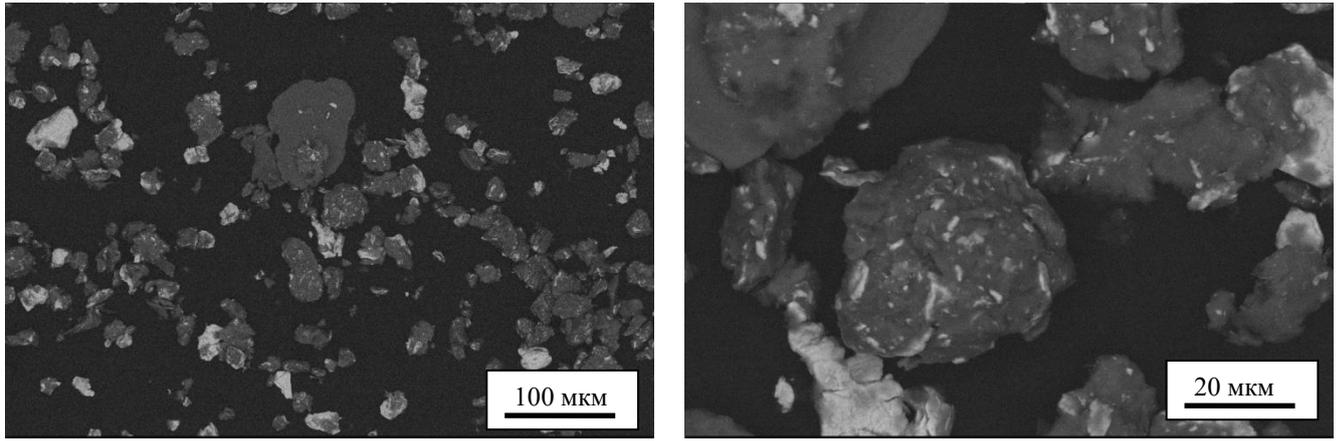
вибрационной мельнице составляло 24 ч. Время смешения матричного материала и упрочняющей фазы в вибрационной мельнице составляло 8 ч.

С помощью ДСК были определены температура стеклования T_g и кристаллизации T_x аморфного сплава $Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$, которые составили 442 и 487 °С, соответственно. Выбор температуры спекания проводили согласно соображениям, представленным в разделе 4.1.2. Горячее прессование при помощи индукционного нагрева проводили при 447 °С. Время выдержки при максимальной температуре составляло 2 мин. Исследования структуры, фазового состава и прочности на сжатие композита проводили на приборах и в условиях, указанных в разделе 4.1.2. Тонкую структуру композита исследовали при помощи просвечивающей электронной микроскопии на приборе *Technai-G2 20 (FEI, США)*.

С точки зрения стойкости к окислению металлическое стекло $Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ предпочтительно по сравнению со стеклами на основе циркония. Механическая прочность стекла на основе меди составляет 2 ГПа [411], что является достаточным для использования стекла в качестве упрочняющей фазы в композите с матрицей из алюминиевого сплава. Стекла с более высокой механической прочностью, например, на основе кобальта [412], имеют температуры стеклования, которые слишком высоки для реализации используемого подхода – для того, чтобы проводить спекание при температуре ниже температуры солидуса матричного сплава и области переохлажденной жидкости металлического стекла.

Морфология композиционных частиц $Al520.0-15об.\%Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ и детали их строения показаны на рисунке 4.6. Видно, что мелкие частицы металлического стекла внедрены в матрицу сплава, а крупные (соизмеримые по размеру с частицами алюминиевого сплава) оказываются свободными.

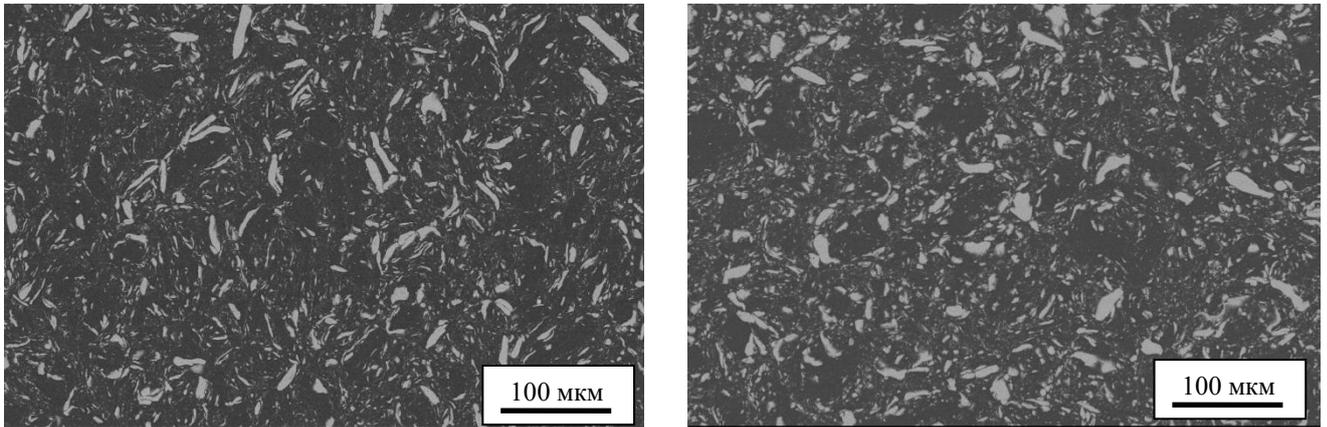
На рисунке 4.7 показана микроструктура спеченного композита $Al520.0-15об.\%Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ на шлифах в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Частицы стекла равномерно распределены в матрице алюминиевого сплава. Различия в форме частиц стекла на микрофотографиях указывают на то, что частицы представляют собой пластинки. В плоскости, параллельной направлению приложения давления при горячем прессовании, пластинки металлического стекла видны в их поперечном сечении. При компактировании порошков пластинки укладываются преимущественно перпендикулярно направлению прессования. В первую очередь этому подвержены свободные частицы стекла, не внедренные в матрицу алюминиевого сплава.



а

б

Рисунок 4.6 – Морфология композиционных частиц $Al520.0-15об.\% Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ (а) и детали строения частиц (б)



а

б

Рисунок 4.7 – Микроструктура спеченного композита $Al520.0-15об.\% Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$: плоскость фотографии параллельна (а) и перпендикулярна (б) направлению прессования при компактировании

На рентгенограмме композита $Al520.0-15об.\% Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ (рисунок 4.8) присутствует гало с максимумом на $2\theta \approx 41^\circ$, указывающее на сохранение аморфной структуры металлического стекла в спеченном композите. Матричным сплавом является твердый раствор на основе алюминия. Как показывают данные просвечивающей электронной микроскопии, компактирование композита было проведено без негативных эффектов, связанных с образованием продуктов взаимодействия на границе раздела матрицы и упрочняющей фазы (рисунок 4.9).

Предел текучести сплава $Al520.0$ составляет 190 ± 10 МПа (рисунок 4.10). В композите $Al520.0-15\text{об.}\% Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ предел текучести и прочности достигают значений 580 ± 15 и 840 ± 10 МПа, соответственно, а деформация при разрушении составляет 14 %. Различие в прочности и пластичности материала $Al520.0-15\text{об.}\% Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ в двух взаимно перпендикулярных направлениях свидетельствует о преимущественной ориентации частиц металлического стекла (рисунок 4.10). Из микрофотографии скола компакта (рисунок 4.11) видно, что частицы металлического стекла не выкрашиваются из матрицы сплава.

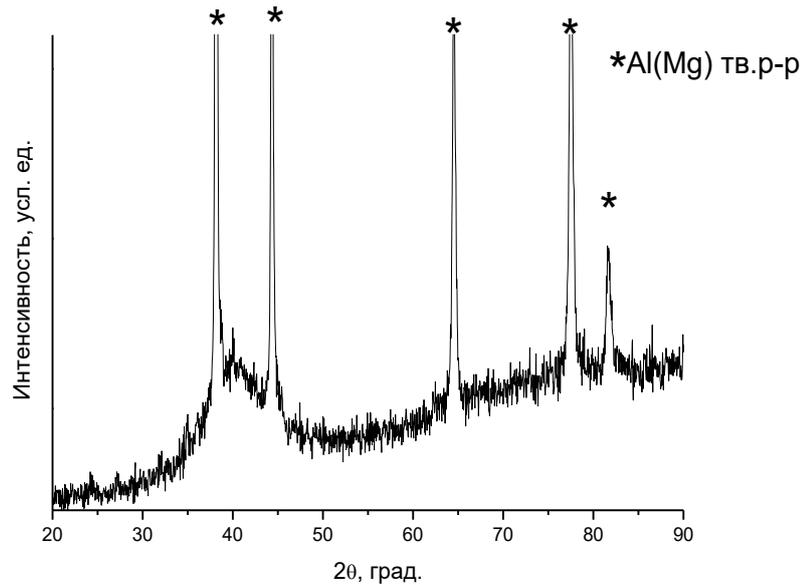


Рисунок 4.8 – Рентгенограмма спеченного композита $Al520.0-15\text{об.}\% Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$

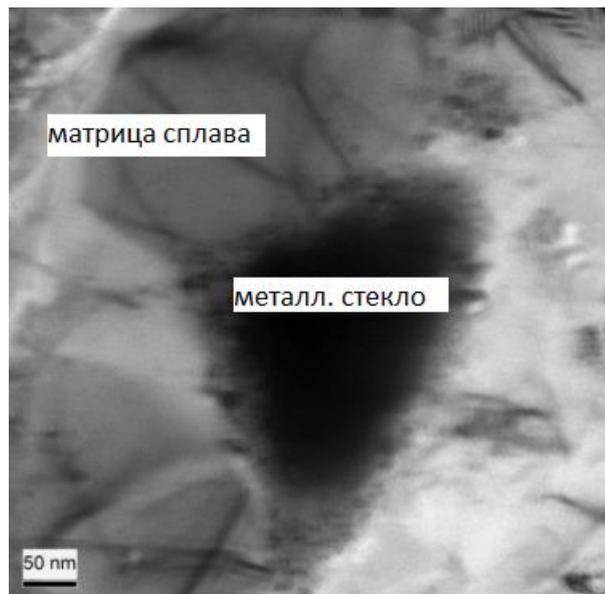


Рисунок 4.9 – Просвечивающая электронная микроскопия спеченного композита $Al520.0-15\text{об.}\% Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$

Предел текучести сплава $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ составляет 1785 МПа [411]. Оценка предела текучести композита по модели Войта (см. раздел 4.1.2) составляет

$$0,15 \times 1785 + 0,85 \times 190 = 267,75 + 161,5 = 429,25 \text{ МПа.}$$

Данная величина меньше экспериментально определенной величине предела текучести композита. Более высокий предел текучести можно объяснить механизмом Орована, а также сохранением дефектов в матрице композита, накопленных в процессе механической обработки, в ходе быстрого компактирования композиционных порошков [406].

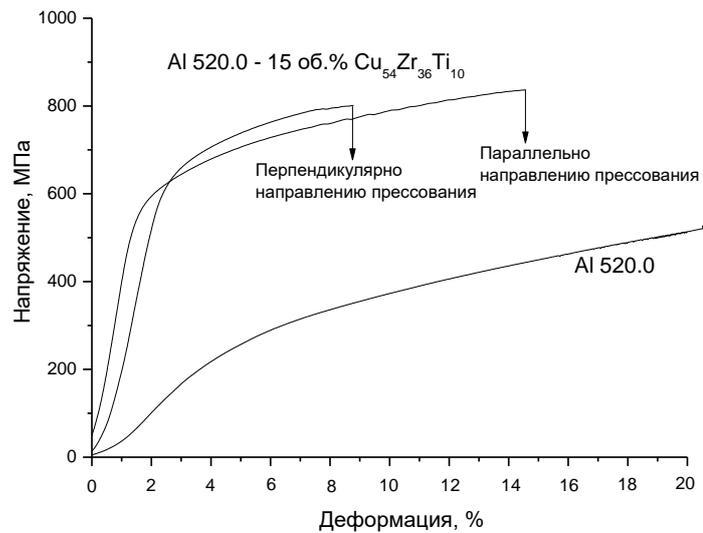


Рисунок 4.10 – Кривые сжатия композита $Al520.0-15\text{об.}\% Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ и матричного сплава $Al520.0$

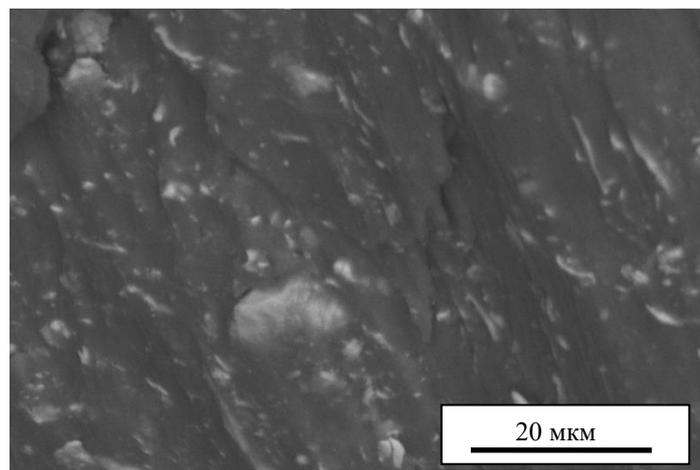


Рисунок 4.11 – Скол компакта $Al520.0-15\text{об.}\% Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ (образец после испытания на сжатие)

4.1.4 Сравнительный анализ механических свойств композитов

В таблицах 4.1–4.2 представлены механические свойства композиционных материалов с матрицами из магния и алюминия и их сплавов и различными упрочняющими фазами. Проведено сравнение значений, полученных для композитов в данной работе, с литературными данными. Для проведения корректного сравнения прочностных свойств приведены значения скоростей деформации. Из таблицы 4.1 следует, что композит $AZ91-15\text{об.}\% \text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ имеет более высокие значения предела текучести и прочности по сравнению с рядом композитов с матрицами из магния и его сплавов, полученных другими исследователями. Композит $AZ91-15\text{об.}\% \text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ имеет достаточно высокую деформацию при разрушении (10.5 %), хотя несколько уступает в этом параметре композитам, полученным в других работах.

Из таблицы 4.2 видно, что прочность композита $Al520.0-15\text{об.}\% \text{Cu}_{54}\text{Zr}_{36}\text{Ti}_{10}$ выше значений прочности, полученных в работах других авторов для композитов как с упрочняющей фазой в виде металлического стекла, так и с керамическими упрочняющими фазами. Успех консолидации материала $Al520.0-15\text{об.}\% \text{Cu}_{54}\text{Zr}_{36}\text{Ti}_{10}$ в выбранном режиме виден из сравнения свойств данного композита с литературными данными для композитов на основе алюминиевых сплавов, полученных методами литья и упрочненных частицами SiC [416–417].

Таблица 4.1 – Механические свойства композиционных материалов на основе магния и его сплавов при сжатии

Металл/сплав/композит и способ получения	Скорость деформации, с^{-1}	Предел текучести, МПа	Прочность, МПа	Деформация при разрушении, %	Источник
$AZ91-10\text{масс.}\% \text{SiC}-3\text{масс.}\% \text{Si}$, литье под давлением	$3,3 \cdot 10^{-5}$	150	350	12	[413]
$Mg-15\text{масс.}\%$ гидроксиапатита, плавление + экструзия	$2 \cdot 10^{-4}$	147.1	298	18	[414]
$ZM61-15\text{масс.}\%$ гидроксиапатита, плавление + экструзия	$2 \cdot 10^{-4}$	245,3	388	13	[414]
$AZ91-15\text{об.}\% \text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ (аморфный сплав), горячее прессование с использованием индукционного нагрева	10^{-3}	325	542	10.5	[401] данная работа
$AZ91$, литье	10^{-3}	143	404	21.0	[401] данная работа

Таблица 4.2 – Механические свойства композиционных материалов на основе алюминия и его сплавов при сжатии

Металл/сплав/композит и способ получения	Скорость деформации, с ⁻¹	Предел текучести, МПа	Прочность, МПа	Деформация при разрушении, %	Источник
Al, горячее прессование + горячая экструзия	$8 \cdot 10^{-4}$	-	155	-	[31]
Al356-20об.% аморфных лент Ni-Nb-Ta, инфильтрационное литье	$4 \cdot 10^{-3}$	163	320	16	[382]
Al-30масс.%Ni ₇₀ Nb ₃₀ (аморфный сплав), спекание	$8 \cdot 10^{-4}$	111	146	-	[27]
Al-30масс.%Ni ₆₀ Nb ₄₀ (аморфный сплав), горячая экструзия	$8 \cdot 10^{-4}$	134	-	-	[30]
Al-30об.%Al ₈₅ Y ₈ Ni ₅ Co ₂ (аморфный сплав), горячая экструзия	$8 \cdot 10^{-4}$	120	255	-	[31]
Al-50об.%Al ₈₅ Y ₈ Ni ₅ Co ₂ (аморфный сплав), горячая экструзия	$8 \cdot 10^{-4}$	130	295	-	[31]
Al-40об.% Zr ₅₇ Ti ₈ Nb _{2.5} Cu _{13.9} Ni _{11.1} Al _{7.5} (аморфный сплав), горячее прессование + горячая экструзия	$8 \cdot 10^{-4}$	-	200	70	[32]
Al-60 об.%Zr ₅₇ Ti ₈ Nb _{2.5} Cu _{13.9} Ni _{11.1} Al _{7.5} (аморфный сплав), горячее прессование + горячая экструзия	$8 \cdot 10^{-4}$	-	250	40	[32]
Al5083-10об.%Al ₈₅ Ni ₁₀ La ₅ (полностью кристаллизованный сплав), горячая экструзия + горячая ковка	10^{-3}	729	-	22,5	[415]
Al2024-40об.%SiC _p , литье под давлением	10^{-3}	-	450	6,6	[416]
Al8090-12об.%SiC _p , литье с перемешиванием	10^{-3}	381	740	25,1	[417]
Сплав(Al-Mg)-30об.%ПАН волокон, литье	10^{-3}	350-450	520-550	18-20	[418]
Al5083-5,3об.%B ₄ C, холодное изостатическое прессование + экструзия	-	354	534	55	[419]
Al520.0-15об.%Cu ₅₄ Zr ₃₆ Ti ₁₀ (аморфный сплав), горячее прессование с использованием индукционного нагрева	10^{-3}	580	840	14	[406] данная работа
Al520.0, литье	10^{-3}	190	-	-	[406] данная работа

4.2 Исследование стабильности аморфных сплавов $Ti_{33}Cu_{67}$ и $Fe_{83}B_{17}$ при воздействии импульсного электрического тока

В данном разделе приводятся результаты исследований стабильности аморфных сплавов $Ti_{33}Cu_{67}$ [420] и $Fe_{83}B_{17}$ [421], подвергнутых воздействию однократных импульсов электрического тока различной интенсивности. На указанных модельных системах показано, что аморфная структура сплавов может быть полностью или частично сохранена или преобразована в кристаллические фазы, в том числе метастабильные, путем гибкого изменения условий импульсного воздействия.

Ленты аморфных сплавов были получены спиннингованием расплава. Компоненты сплавов подвергали сплавлению методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Толщина лент сплава $Ti_{33}Cu_{67}$ составляла 25–100 мкм, ширина – 1,5 мм. Толщина лент сплава $Fe_{83}B_{17}$ составляла 30 мкм, ширина – 1 мм. Были проведены исследования фазового состава и структуры продуктов кристаллизации в условиях малой продолжительности импульсов (100–280 мкс) и высокой плотности тока (порядка 10^9 А·м⁻²), проходящего через ленты сплавов. Схема проведения экспериментов представлена на рисунке 4.12. Длина образца ленты сплава составляла 20 мм. Эксперименты проводили на воздухе. Лента сплава при необходимости помещалась между полосками скотча (липкой ленты), для того чтобы предотвратить разлет частиц при интенсивном импульсе тока.

Удельное тепловыделение в образце рассчитывали без учета теплопотерь:

$$Q/M = \rho \int I^2 dt / s^2 h^2 d, \quad (4.1)$$

где ρ – удельное сопротивление сплава, d – плотность сплава; l – длина ленты, s – ширина ленты, h – толщина ленты, $\int I^2 dt$ – интеграл тока.

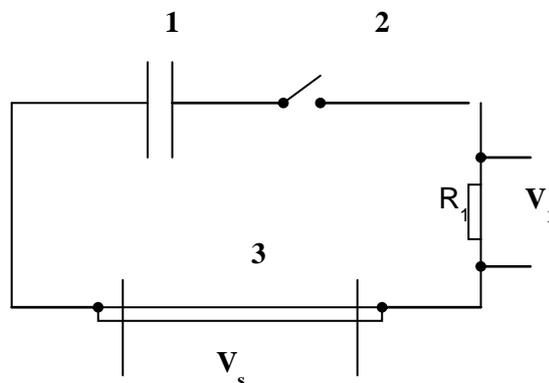


Рисунок 4.12 – Схема экспериментов по обработке лент аморфных сплавов импульсами тока:

1 – батарея конденсаторов, 2 – выключатель, 3 – лента.

Для проведения сравнительных исследований структуры сплава был проведен отжиг ленты $Ti_{33}Cu_{67}$ в вакууме при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин. Рентгенограммы исходных лент и образцов, подвергнутых обработке импульсами тока, были получены при помощи дифрактометра *D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия)* с использованием *Cu K α* излучения. Исследования морфологии образцов были проведены с использованием растрового электронного микроскопа *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope (Япония)*. Образцы для растровой электронной микроскопии были приготовлены при помощи электрохимического травления в растворе 33об.% HNO_3-CH_3OH при напряжении 5 В в течение 30 с. Образцы для просвечивающей электронной микроскопии готовили методом ионного травления на приборе *Gatan Precision Ion Polishing System Mode 691 (США)*. Для проведения просвечивающей электронной микроскопии использовали микроскоп *JEOL-4000EX (Япония)*.

На рисунке 4.13 показана поверхность исходной ленты аморфного сплава $Ti_{33}Cu_{67}$. Сплав не обнаруживает границ зерен, что подтверждает его аморфную структуру. Шероховатость поверхности обусловлена дефектами ленты, которые она приобретает в процессе получения указанным способом. Из рентгенограммы исходного сплава (рисунок 4.14), можно также заключить, что он имеет аморфную структуру.

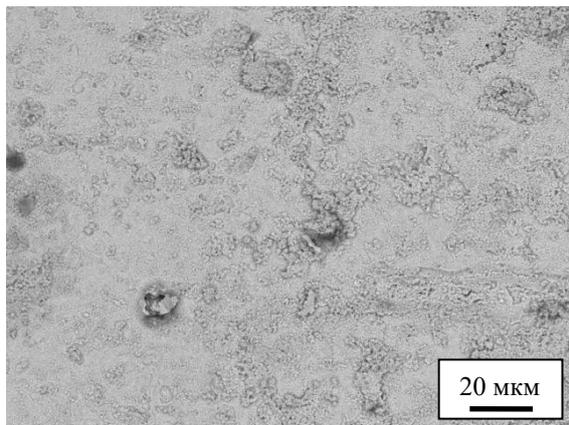


Рисунок 4.13 – Поверхность ленты аморфного сплава $Ti_{33}Cu_{67}$ после электрохимического травления

В таблице 4.3 приведены параметры импульсов электрического тока, использованных для обработки лент сплава $Ti_{33}Cu_{67}$. После обработки импульсом тока образец *N1* сохранил целостность и форму, в то время как образцы *N2* и *N3* были хрупкими и обнаруживали трещины. Образец *N4* не сохранил целостность: обработка импульсом тока привела к диспергированию материала ленты на кусочки площадью менее 1 мм^2 . Расчетные величины удельного тепловыделения и соответствующих значений температуры вследствие нагрева материала джоулевым теплом позволяют предположить, какие процессы могли бы произойти в материале. По данным работ [422–423] температура кристаллизации аморфного сплава $Ti_{33}Cu_{67}$

составляет 427 °С. Так, в образце N1 сплава $Ti_{33}Cu_{67}$ джоулева тепла было достаточно только для нагрева до температуры, не превышающей температуру кристаллизации, определенную в классическом термическом анализе. Тем не менее, на рентгенограмме сплава после обработки импульсом тока наблюдается широкий рефлекс от фазы $TiCu_2$ – продукта полиморфной кристаллизации аморфного сплава (рисунок 4.14). Форма рентгенограммы указывает на высокую дисперсность кристаллитов фазы $TiCu_2$. Таким образом, в образце N1 произошла кристаллизация сплава, вызванная прохождением электрического тока через материал в условиях нагрева до температуры, которая была ниже температуры кристаллизации сплава.

Особенностью кристаллизации лент сплава $Ti_{33}Cu_{67}$ в условиях обработки импульсами тока является появление микроструктурных неоднородностей размером 10–30 мкм в композиционных продуктах кристаллизации (рисунок 4.15). Структура данных областей зависит от удельного тепловыделения (количества подведенной энергии), о чем можно заключить из сравнения морфологических особенностей поверхности образцов N1–N3. В условиях кристаллизации отжигом подобных неоднородностей структуры не наблюдалось. Из данных растровой электронной микроскопии (рисунок 4.16) и рентгенофазового анализа (рисунок 4.17) следует, что сплав, подвергнутый отжигу при температуре 500 °С в течение 15 мин, состоит из зерен интерметаллидов $TiCu_3$ и Ti_2Cu_3 размером порядка 1 мкм. Соответственно, в структурах образцов, полученных в условиях традиционного отжига и в условиях пропускания кратковременных импульсов электрического тока, имеются существенные различия.

Таблица 4.3 – Параметры импульсов электрического тока, расчетные величины удельного тепловыделения (без учета теплопотерь) и возможные процессы, вызванные джоулевым нагревом для лент аморфного сплава $Ti_{33}Cu_{67}$. Образцы N1–N4 испытывались без дополнительной обработки, образцы P1–P2 подвергались полированию перед пропусканием тока

Образец	Максимальный ток, А	Удельное тепловыделение, Дж · кг ⁻¹	Возможные процессы, вызванные джоулевым нагревом
N1	145	$5.3 \cdot 10^4$	Нагрев до 207 °С
N2	110	$3.4 \cdot 10^5$	Частичное плавление
N3	284	$4.4 \cdot 10^5$	Частичное плавление
N4	190	$1.0 \cdot 10^6$	Полное проплавление
P1	56	$1.7 \cdot 10^5$	Нагрев до 357 °С
P2	85	$3.0 \cdot 10^5$	Частичное плавление

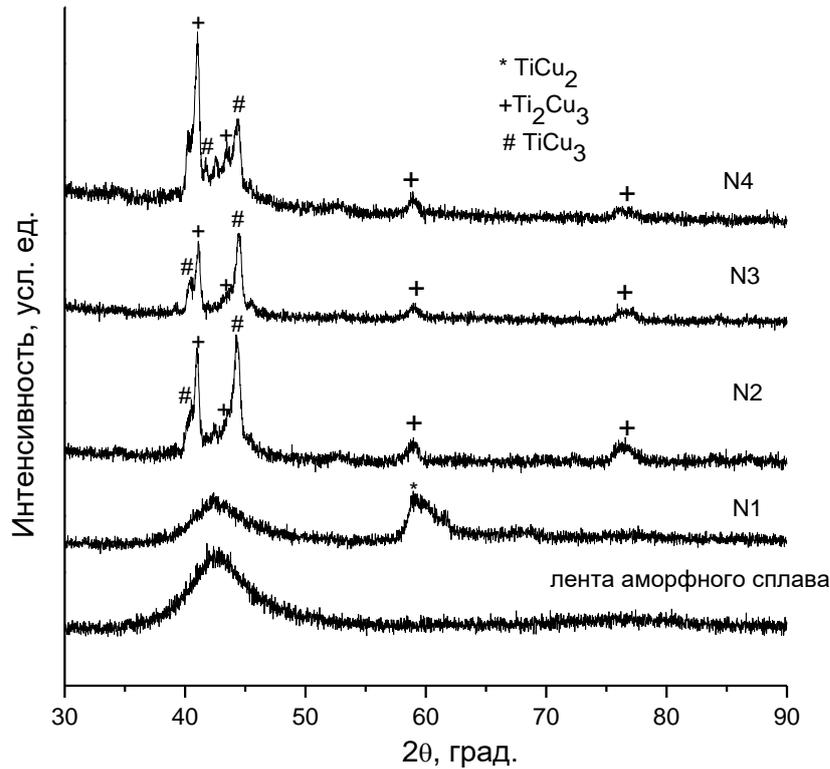
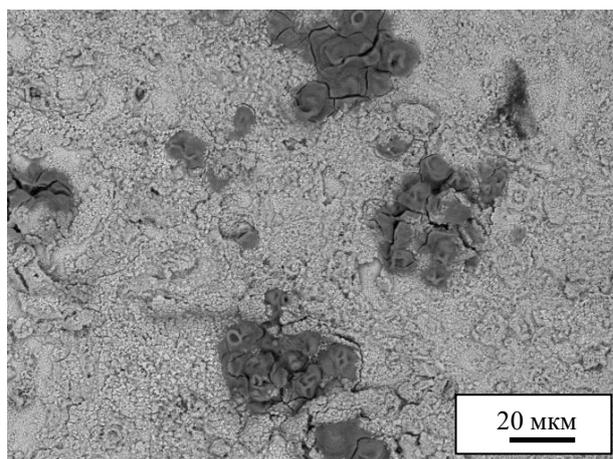
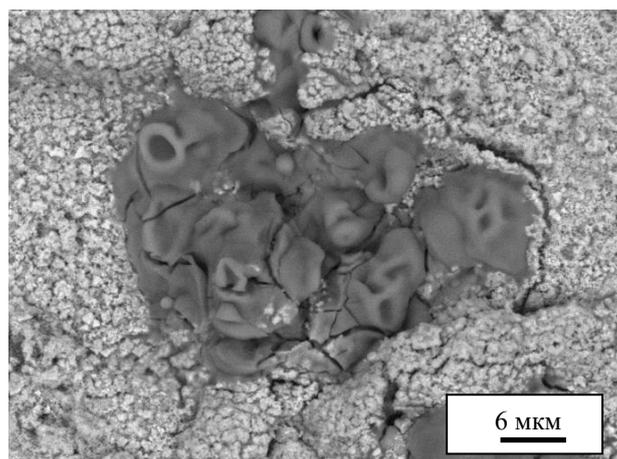


Рисунок 4.14 – Рентгенограммы аморфного сплава $Ti_{33}Cu_{67}$ и продуктов кристаллизации импульсами электрического тока. Нумерация образцов соответствует таблице 4.3

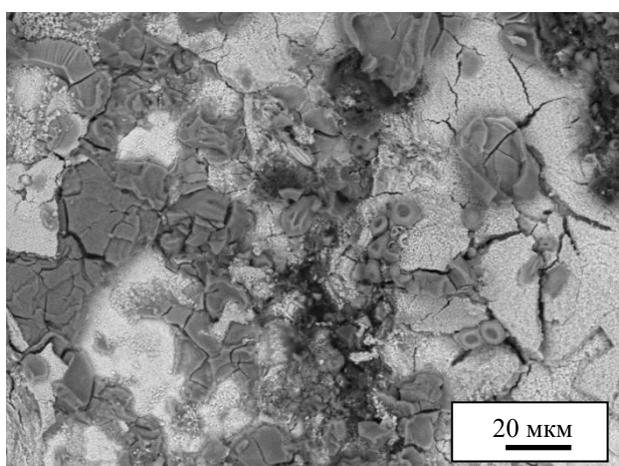
Из рисунка 4.15 а-б видно, что в образце *N1* после прохождения импульса тока формируются области, в которых не различима зеренная структура. По-видимому, локальные неоднородности толщины и рельефа поверхности ленты приводят к образованию зон перегрева, в которых происходит плавление материала. Подобные образования присутствуют и в образце *N2* (рисунок 4.15 в-г), хотя кристаллизация в данном образце протекает в большей степени. Данные просвечивающей электронной микроскопии показывают, что в объеме образца *N1* присутствуют кристаллиты $TiCu_2$ размером 5–8 нм, распределенные в аморфной матрице (рисунок 4.18). Таким образом, обработка сплава аморфного сплава $Ti_{33}Cu_{67}$ в режиме, соответствующем образцу *N1*, позволяет получить наноконпозиционный материал, формирующийся в результате частичной полиморфной кристаллизации и сохраняющий аморфную фазу.



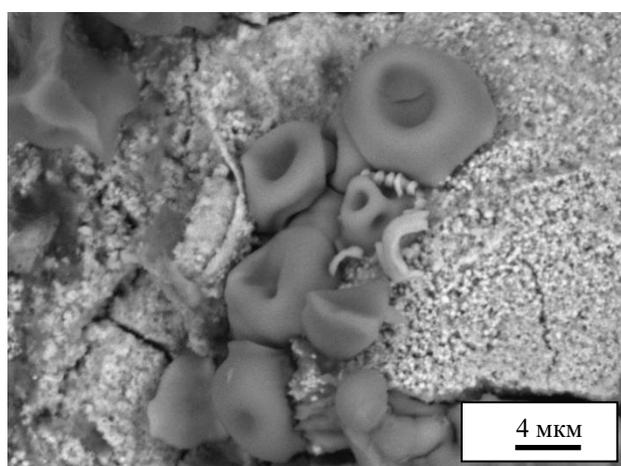
а



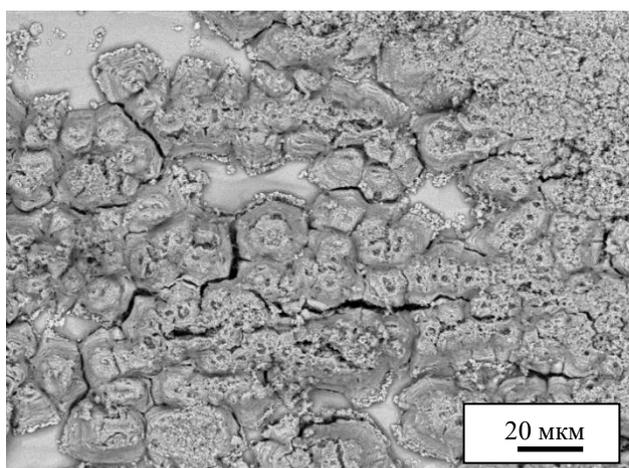
б



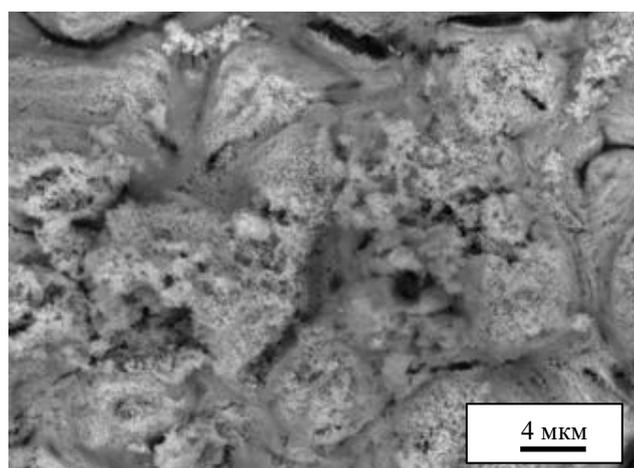
в



г



д



е

Рисунок 4.15 – Поверхность лент после обработки импульсами тока (после электрохимического травления): а-б – N1, в-г – N2, д-е – N3. Нумерация образцов соответствует таблице 4.3

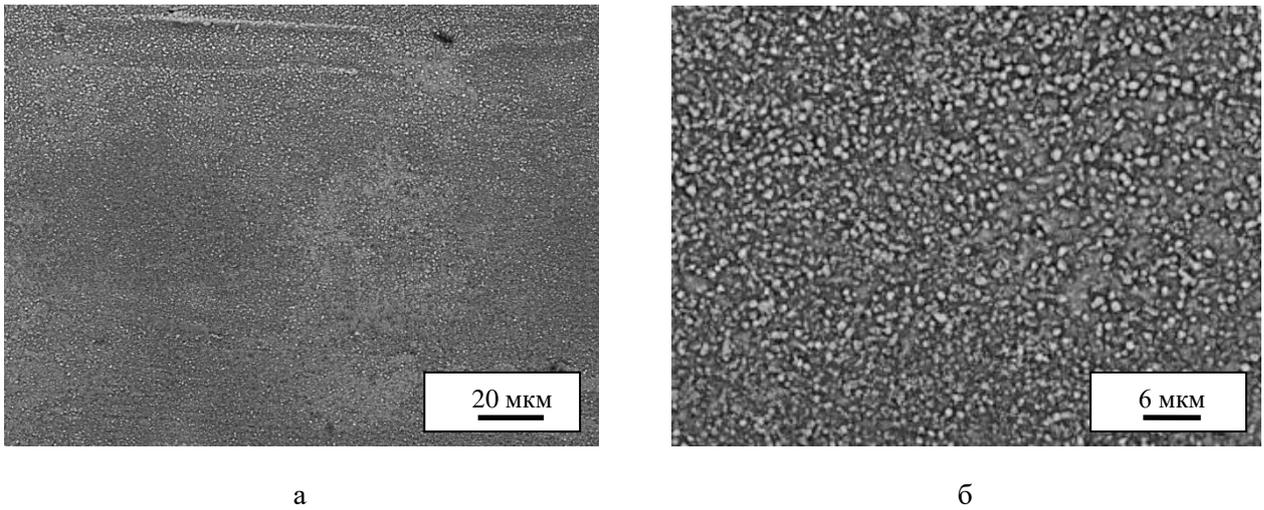


Рисунок 4.16 – Поверхность ленты состава $Ti_{33}Cu_{67}$ после отжига в вакууме при $500\text{ }^{\circ}C$ в течение 15 мин (при различных увеличениях)

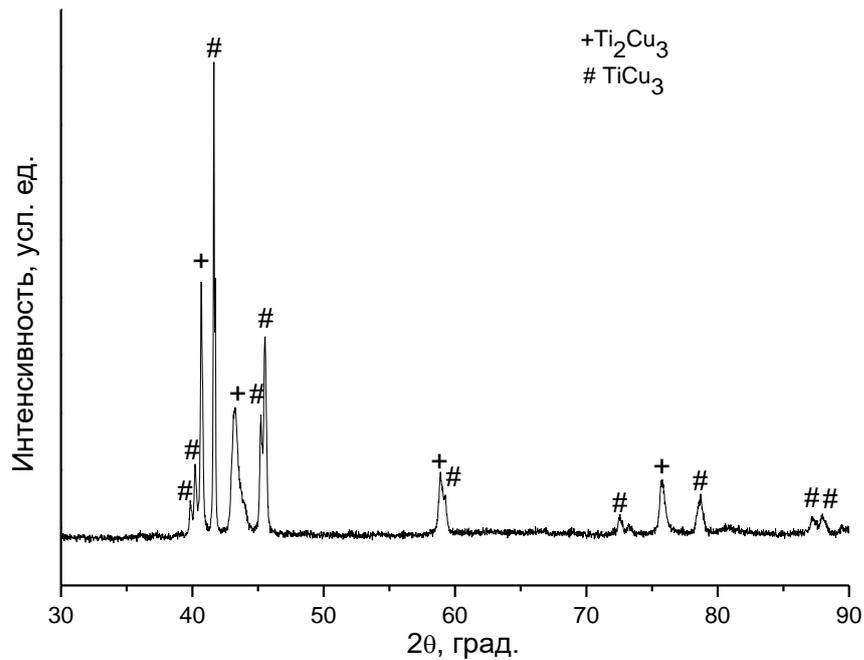


Рисунок 4.17 – Рентгенограмма сплава, полученного отжигом ленты $Ti_{33}Cu_{67}$ в вакууме при $500\text{ }^{\circ}C$ в течение 15 мин

Как следует из данных рентгенофазового анализа образцов $N2-N4$ (рисунок 4.14), продуктами кристаллизации сплава $Ti_{33}Cu_{67}$ в более жестких условиях по сравнению с образцом $N1$ являются интерметаллиды $TiCu_3$ и Ti_2Cu_3 . Следует отметить, что соотношения рефлексов фаз на рентгенограммах образцов, подвергнутых кристаллизации током, и образца, подвергнутого отжигу, отличаются (рисунки 4.14, 4.17), что указывает на метастабильное

состояние продуктов кристаллизации, образовавшихся под действием импульсов тока. Морфология поверхности образцов *N2* и *N3* (рисунок 4.15 в-е) указывает на протекание быстрых процессов в материале: в образцах обнаруживаются области с резко отличающимися структурами.

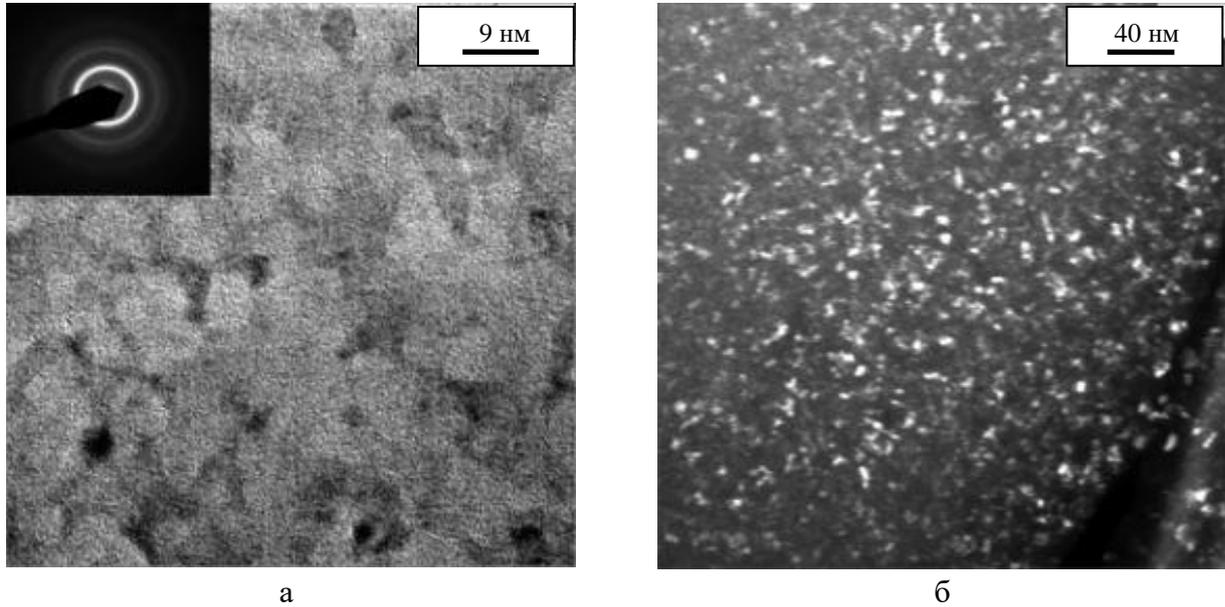


Рисунок 4.18 – Просвечивающая электронная микроскопия сплава $Ti_{33}Cu_{67}$ после пропускания импульса тока, образец *N1*: а – светлопольное изображение и электронограмма, б – темнопольное изображение.

Из данных работы [424] следует, что кристаллизация лент аморфных сплавов начинается в определенных зонах образца. Этими зонами могут быть зоны с отклонением элементного состава от среднего или зоны с более высоким электрическим сопротивлением вследствие геометрических дефектов ленты. Отклонения состава в металлическом стекле от среднего могут иметь место в наноразмерных [425] и субмикронных областях [426]. Области микроструктурных неоднородностей, наблюдаемые в продуктах кристаллизации сплава $Ti_{33}Cu_{67}$, имеют размер 10–30 мкм, поэтому причиной их образования, по-видимому, следует считать геометрические дефекты исходной ленты. Более тонкие области нагреваются более значительно, что формирует неоднородное распределение температуры в образце. В результате неоднородного нагрева в образце возникают механические напряжения, приводящие к образованию трещин в продуктах кристаллизации. Образцы лент, подвергнутые операции полирования перед пропусканием импульсов тока, оказываются более устойчивыми к кристаллизации (таблица 4.3, рисунок 4.19).

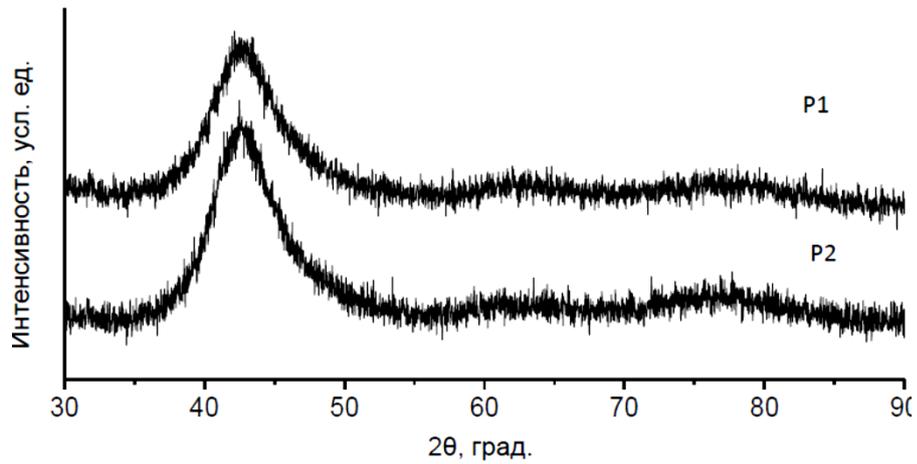


Рисунок 4.19 – Рентгенограммы сплава $Ti_{33}Cu_{67}$ после обработки импульсами тока лент, подвергнутых полированию. Нумерация образцов соответствует таблице 4.3

Аморфные сплавы на основе железа представляют интерес в качестве конструкционных материалов благодаря высокой механической прочности, а также как магнитомягкие материалы [427–428]. Хотя кристаллизация аморфных сплавов на основе железа подробно изучалась [429–432], данных о влиянии электрического тока на процессы кристаллизации данных сплавов в литературе мало [433–434]. Нами были проведены сравнительные исследования кристаллизации аморфного сплава $Fe_{83}B_{17}$ в условиях пропускания импульсного тока и термического отжига в токе аргона при различных температурах. Для проведения сравнительных исследований структуры сплава был проведен отжиг ленты $Fe_{83}B_{17}$ в токе аргона в течение 2 мин при температурах 300–600 °С. Рентгенограммы исходного аморфного сплава, отожженных образцов и образцов, подвергнутых обработке импульсами тока, были получены с помощью дифрактометра *Panalytical X'Pert* (Нидерланды) с $Cu\ K\alpha$ излучением. Исследования тонкой структуры сплавов были проведены с использованием просвечивающего электронного микроскопа *Technai-G2 20* (*FEI*, США). Образцы для просвечивающей электронной микроскопии были подготовлены методом ионного травления. Температуру кристаллизации сплава $Fe_{83}B_{17}$ определяли методом ДСК при помощи прибора *PerkinElmer* (США). Скорость нагрева при анализе составляла 10 °С·мин⁻¹.

Образцы S1–S4 (таблица 4.4) сохраняли целостность после пропускания импульса тока, и только образец S5 разрушался. Температура кристаллизации сплава $Fe_{83}B_{17}$, определенная методом ДСК, составила 455 °С. Из рентгенограмм, представленных на рисунке 4.20 следует, что отжиг при температуре 474 °С приводит к кристаллизации сплава, а отжиг при 300 °С не вызывает кристаллизации сплава.

Таблица 4.4 – Параметры импульсов электрического тока, расчетные величины удельного тепловыделения (без учета теплопотерь) и расчетные температуры нагрева для лент аморфного сплава $Fe_{83}B_{17}$, длительность импульсов 250 мкс

Образец	Максимальный ток, А	Q/m , Дж · кг ⁻¹	Нагрев джоулевым теплом до температуры, °С
S1	49	$8,8 \cdot 10^4$	195
S2	67	$1,6 \cdot 10^5$	340
S3	85	$2,5 \cdot 10^5$	520
S4	105	$3,8 \cdot 10^5$	770
S5	140	$5,3 \cdot 10^5$	1075

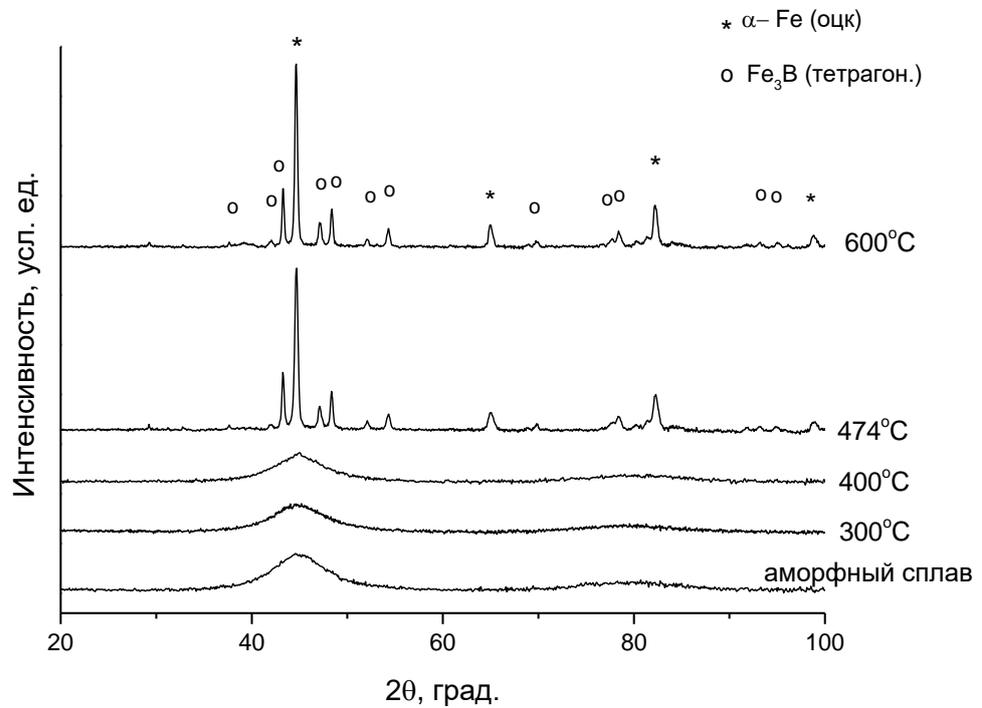


Рисунок 4.20 – Рентгенограммы лент сплава $Fe_{83}B_{17}$, подвергнутых отжигу в токе аргона при различных температурах в течение 2 мин

Рентгенограммы лент сплава $Fe_{83}B_{17}$, подвергнутых кристаллизации импульсами тока, представлены на рисунке 4.21. Продукты кристаллизации сплава $Fe_{83}B_{17}$ под действием кратковременных импульсов электрического тока содержат метастабильные фазы – бориды железа Fe_3B тетрагональной и орторомбической модификаций и $Fe_{23}B_6$. При отжиге в аргоне фаза $Fe_{23}B_6$ не образуется (рисунок 4.20).

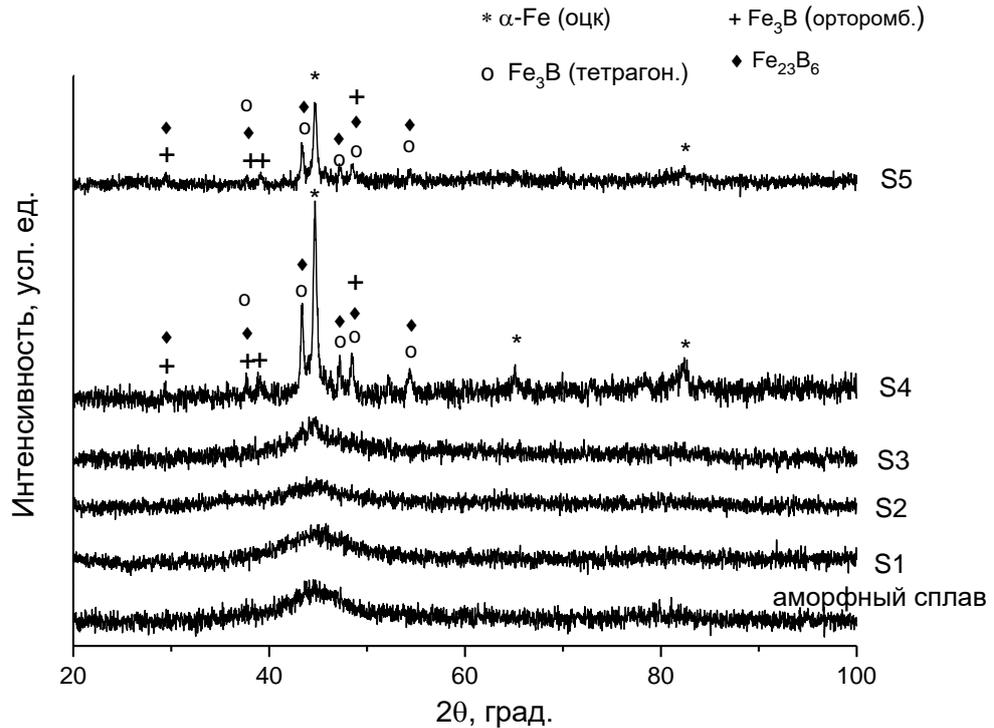


Рисунок 4.21 – Рентгенограммы лент сплава $Fe_{83}B_{17}$, подвергнутых кристаллизации импульсами тока. Нумерация образцов соответствует таблице 4.4

Расчетная температура нагрева образцов $S1$ и $S2$ не превышает температуру кристаллизации сплава $Fe_{83}B_{17}$. Данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждают аморфное состояние образца $S1$ (рисунок 4.22 а-б). Расчетная температура нагрева образца $S3$ джоулевым теплом составляет $520\text{ }^{\circ}\text{C}$, что превышает температуру кристаллизации сплава, определенную методом ДСК. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии кристаллизация в данном образце только начинается, и материал сохраняет преимущественно аморфную структуру, хотя отдельные кристаллиты уже начинают появляться в аморфной матрице (рисунок 4.22 в-г). Причиной сохранения аморфной фазы является малая продолжительность импульса электрического тока, поскольку кристаллизация определяется кинетическими факторами.

Детальный анализ структуры образца $S5$ показывает присутствие метастабильных кристаллических боридов (рисунок 4.23). В работе Солимана с соавторами [429] при ДСК аморфного сплава $Fe_{83}B_{17}$ в условиях нагрева до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ были получены фазы $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_2B – равновесные продукты кристаллизации.

Полученные нами результаты согласуются с имеющимися литературными данными. Метастабильные бориды железа были ранее найдены в материалах $Fe\text{-B}$, полученных в условиях неравновесной обработки или синтеза в неравновесных условиях. Орторомбическая

фаза Fe_3B была обнаружена в слоях, сформированных лазерным спеканием композиций $Fe-B-C$ и $Fe-B_4C$ [435]. Фазы Fe_3B и $Fe_{23}B_6$ были найдены при борировании стали в процессе обработки электронным лучом [436]. Фаза $Fe_{23}B_6$ формировалась при механическом сплавлении в условиях твердофазного процесса [437].

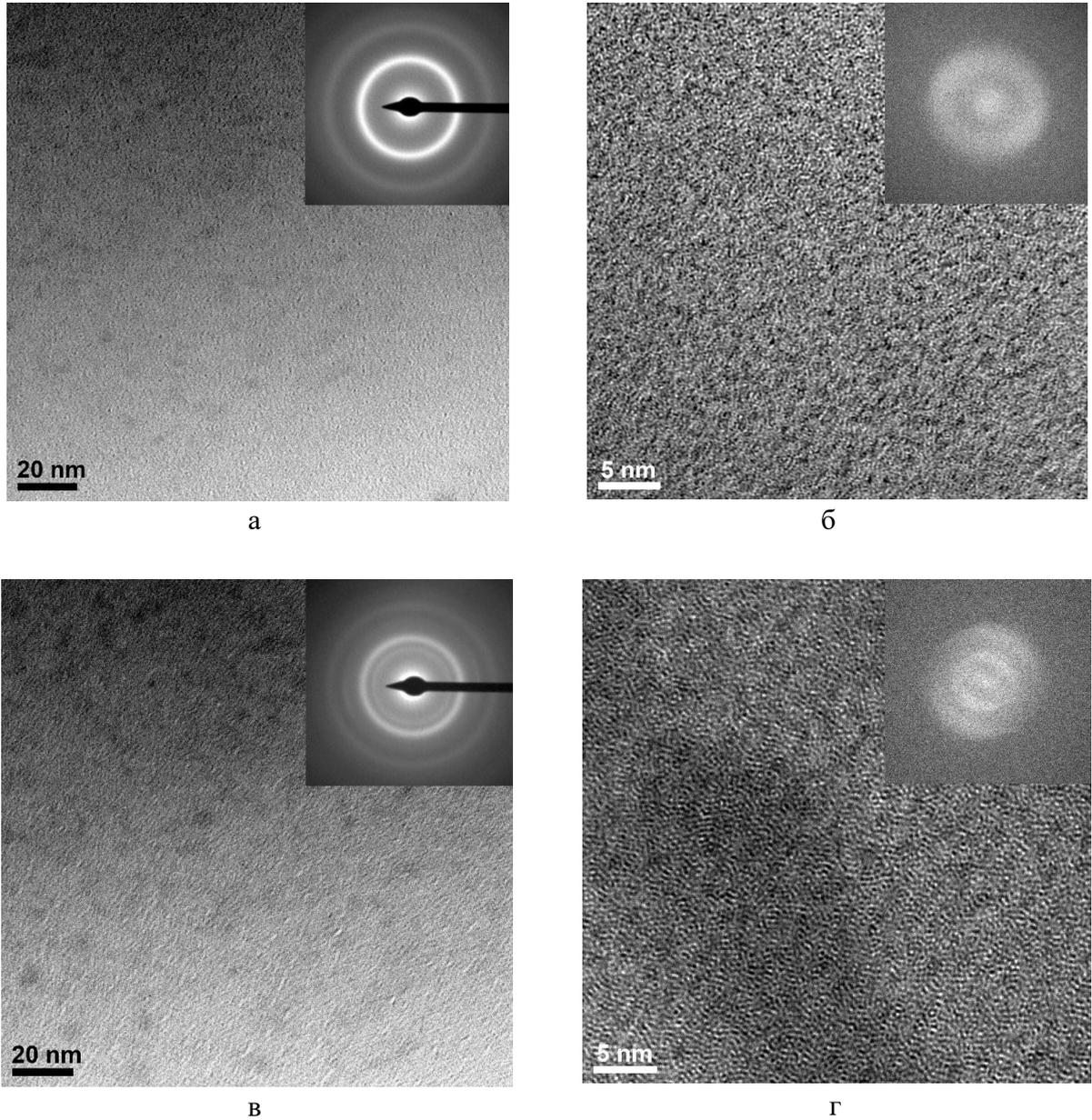
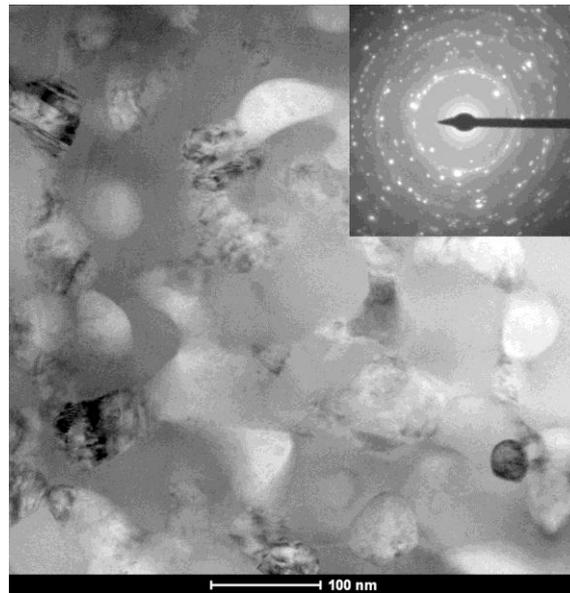
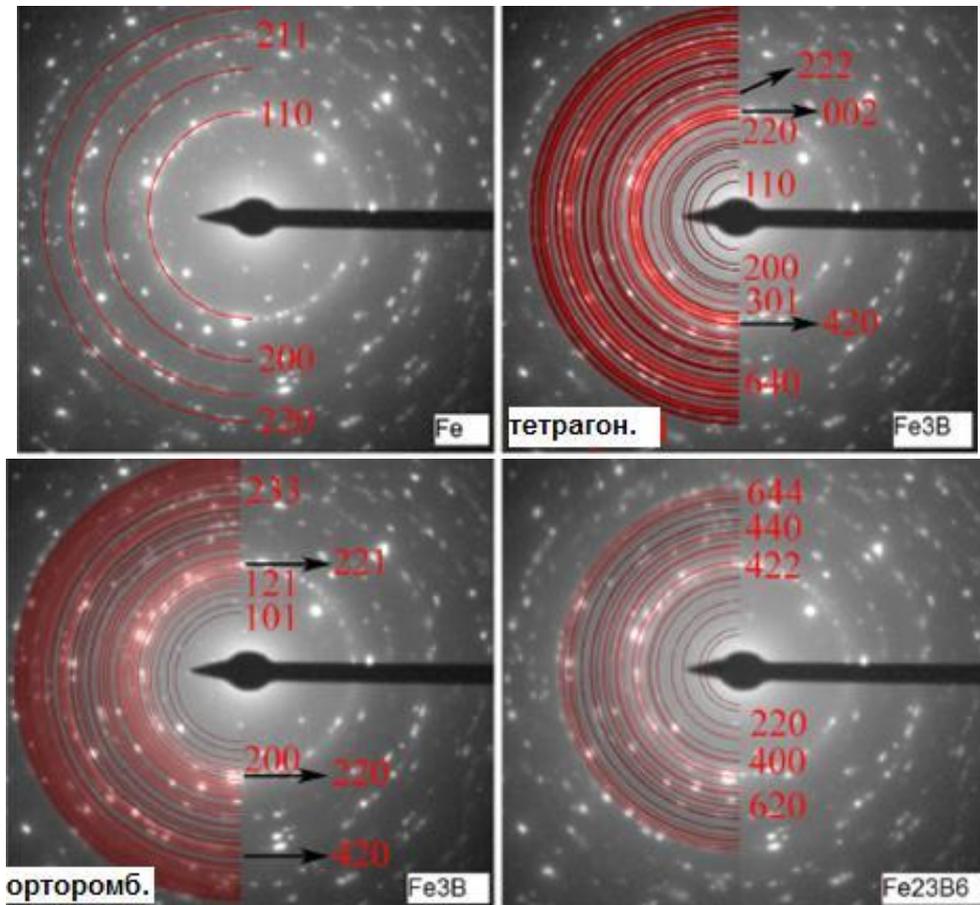


Рисунок 4.22 – Светлопольные изображения образцов $S1$ (а-б) и $S3$ (в-г), вставки – электронограммы на (а) и (в) и быстрое преобразование Фурье на (б) и (г). Нумерация образцов соответствует таблице 4.4



а



б

Рисунок 4.23 – Светлопольное изображение (а) и электронограмма (б) S5. Нумерация образцов соответствует таблице 4.4

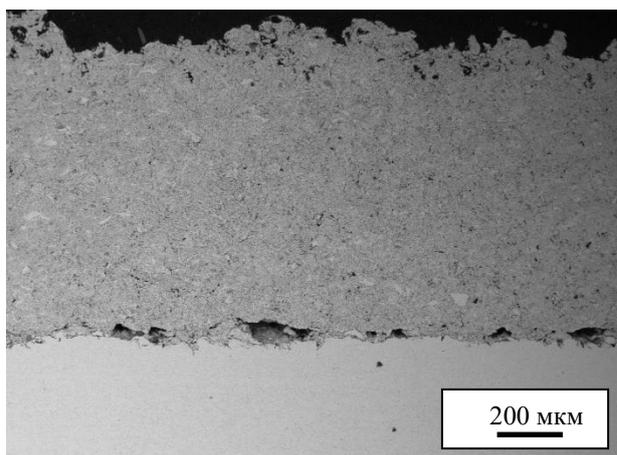
4.3 Детонационное напыление порошков Ti_3SiC_2-Cu с сохранением фазового состава.

Наследование структуры порошкового композита

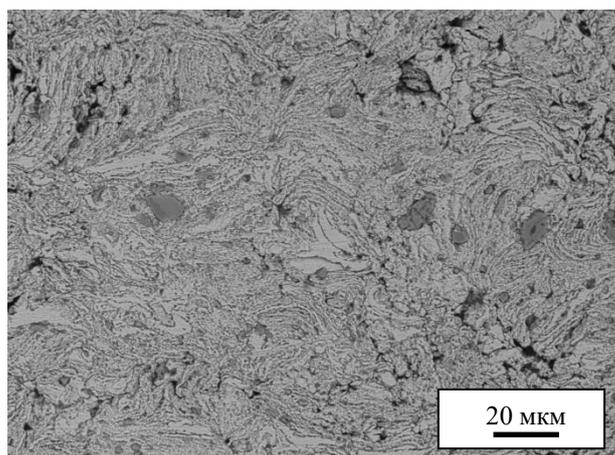
В главе 3 при обсуждении аспектов химического поведения материалов при детонационном напылении обсуждались условия процесса, приводящие к существенным изменениям фазового состава покрытия относительно исходных порошков. В данном разделе представлен пример детонационного напыления композиционного покрытия с сохранением фазового состава в системе, склонной к изменению фазового состава при повышении температуры. Для сохранения фазового состава композитов при нанесении покрытий детонационным методом требуются «холодные» режимы напыления. Действительно, как следует из данных рентгенофазового анализа (рисунок 3.63), фазовый состав композита Ti_3SiC_2-Cu удается сохранить в холодных условиях детонационного напыления, исключающих плавление меди ($O_2/C_2H_2=1,1$, объем взрывчатой смеси 30 %). Для получения дополнительной информации о микроструктуре покрытия, шлифы были подвергнуты химическому травлению раствором $FeCl_3$ (детали приготовления раствора указаны в разделе 3.2.6).

Микроструктурные исследования показали, что покрытие, сохраняющее фазовый состав исходного порошка Ti_3SiC_2-Cu , образовано композиционными частицами, не претерпевшими плавления (рисунок 4.24 а-б). Тот же вывод можно сделать из морфологических особенностей поверхности напыленного слоя (рисунок 4.24 в). Сформированное покрытие наследует структуру композиционных агрегатов, образовавшихся в процессе механической обработки порошков меди и силикокарбида титана в мельнице.

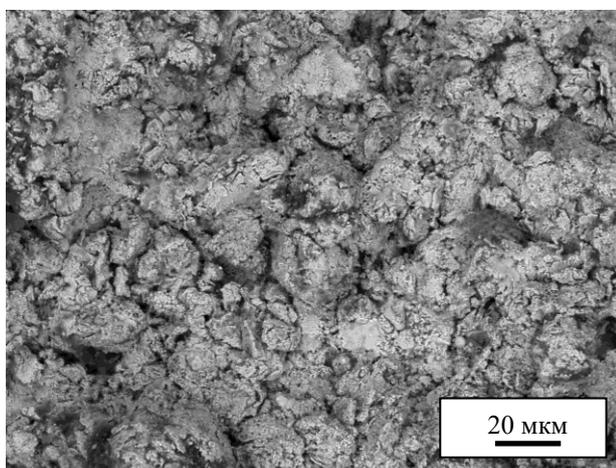
Покрытие характеризуется равномерным распределением частиц силикокарбида титана в медной матрице. Структура агрегатов хорошо видна на шлифе, подвергнутом травлению (рисунок 4.24 б). Покрытие не имеет слоистой структуры, характерной для покрытий, полученных из частично или полностью расплавленных частиц. Композиционные агрегаты оказываются плотно упакованными в слой благодаря пластической деформации.



а



б



в

Рисунок 4.24 – Поперечное сечение (а), микроструктура (б) и морфология поверхности (в) покрытия 20об.% Ti_3SiC_2 -Cu, полученного детонационным напылением при $O_2/C_2H_2=1,1$ и объеме взрывчатой смеси, равном 30 %

4.4 Выводы по главе 4

1. Определены условия компактирования, позволяющие получить беспористый материал и сохранить аморфную структуру включений металлического стекла в матрице металлического сплава. Горячим прессованием с использованием индукционного нагрева получен композит $Al_{520.0}-Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$, предел текучести которого составляет 580 МПа, что в 3 раза превышает предел текучести матричного сплава, и композит $AZ91-15об. \%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$, предел текучести которого составляет 330 МПа, что в 2,4 раза превышает предел текучести матричного сплава. Композиты сохраняют существенную пластичность: деформация при разрушении составляет 14 % для $Al_{520.0}-Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ и 11 % для $AZ91-15об. \%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$.

2. Возможность минимизации остаточной пористости при компактировании таких композитов в температурном интервале переохлажденной жидкости аморфных сплавов при сохранении аморфной структуры включений указывает на перспективность данных материалов с точки зрения их механических свойств. В настоящей работе впервые проведены исследования структуры и свойств композитов с матрицами из сплавов магния и алюминия, упрочненных частицами металлических стекол на основе циркония и меди.

3. На модельных системах – аморфных сплавах $Ti_{33}Cu_{67}$ и $Fe_{83}B_{17}$ – показано, что аморфная структура сплавов может быть полностью или частично сохранена или преобразована в кристаллические фазы, в том числе метастабильные, путем изменения условий воздействия при обработке импульсным электрическим током.

4. При детонационном напылении в «холодных» условиях получены покрытия Ti_3SiC_2-Cu , наследующие фазовый состав и композиционную структуру напыляемого порошка. Формирование покрытие не сопровождалось межфазным взаимодействием в системе Ti_3SiC_2-Cu .

ГЛАВА 5

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХСЯ ОТСУТСТВИЕМ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ФАЗАМИ, ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ СПЕКАНИИ И ДЕТОНАЦИОННОМ НАПЫЛЕНИИ

В данной главе представлены исследования формирования микроструктуры в материалах $Ag-Fe$ и TiB_2-Cu при электроискровом спекании и в материалах TiB_2-Cu , TiO_2-Ag и «медь-наноалмазы» при детонационном напылении. В данных системах не происходит межфазных химических взаимодействий при повышенных температурах (вплоть до появления жидкой фазы), в отличие от систем, поведение которых представлено в третьей и четвертой главах. Соответственно, эволюция микроструктуры материалов может включать только изменения взаимного распределения фаз и изменения размера кристаллитов/частиц фаз. В данной главе рассмотрено влияние условий неравновесного компактирования и импульсных воздействий на формирование объемных материалов и покрытий в указанных системах. Рассмотрены возможности контроля процессов плавления и их положительные и отрицательные последствия с точки зрения формирования практически важных свойств композиционных материалов.

5.1 Компактирование композиционных порошков $Ag-Fe$ методом электроискрового спекания с целью сохранения взаимного распределения фаз в материале

Интерес к компактированию композитов $Ag-Fe$ обусловлен возможностью их использования в качестве прекурсоров для получения пористого серебра. В последние годы активно разрабатываются процессы получения пористых металлических материалов и исследуются их свойства для применений в качестве катализаторов [438], мембран [439], а также для создания имплантатов [440–441]. Существуют различные подходы для получения пористых материалов, и их выбор определяется природой материала и необходимым размером пор. Пористые компакты могут быть получены спеканием порошков без приложения давления, как, например, в нашей работе [230, 442] пористый алюминид железа был получен реакционным электроискровым спеканием без приложения давления. Пористость может создаваться при растворении компонента гомогенного сплава, при этом атомы металла (оставшегося компонента) претерпевают перегруппировку, формируя лигаменты (каркас) пористого материала [443]. С точки зрения создания пористых материалов различной химической природы более гибким и технологически привлекательным оказывается подход,

основанный на получении двухфазного материала, одна из фаз которого удаляется, как правило, путем растворения [444–447].

Двухфазные композиты могут быть получены спеканием порошковых смесей. Пористый материал формируется при последующем растворении одной из фаз – наполнителя пор [445–447]. Наполнитель пор не должен реагировать химически с целевым металлом при спекании, если целью процесса является получение пористого металла (а не сплава или пористого интерметаллида). Композиты, состоящие из несмешивающихся металлов, представляют собой перспективные системы для получения пористых металлов методом селективного растворения. В данных системах могут быть сформированы нанокompозиты методом механической обработки порошков в мельницах [448]. Один из металлов композита может быть далее растворен для формирования пористого каркаса из другого металла.

В нашей работе [449] впервые данный подход был применен для получения нанопористого серебра. В качестве наполнителя пор использовали железо, поскольку в системе *Ag-Fe* отсутствует химическое взаимодействие. Нанопористое серебро применяется в качестве субстратов для поверхностно усиленного рамановского рассеяния [450], антибактериальных материалов [451] и мембран [439]. Растворимость железа в серебре пренебрежимо мала, и в композиционных системах *Ag-Fe* атомы железа могут оказаться только в зернограничных областях серебра [452–453].

В качестве прекурсора для пористого серебра нами был получен нанокompозит *Ag-50об.%Fe* методом механической обработки в мельнице в энергонапряженном режиме [449]. Порошковый материал подвергался электроискровому спеканию для получения объемного материала. Для сохранения нанокompозиционной структуры в спеченном материале необходимо контролировать процессы плавления серебра и его возможного перераспределения в композите. Для приготовления смесей использовали порошки серебра (99,9 %, средний размер частиц 0,5 мкм) и карбонильного железа (99,9 %, Р-10). Смесь порошков обрабатывали в мельнице АГО-2 при ускорении шаров $400 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ в течение 10–60 мин для получения равномерного взаимного распределения компонентов и получения нанокompозиционной структуры. Порошковые смеси были загружены в барабаны мельницы в аргоновом боксе.

Электроискровое спекание проводили на установке *SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония)*. Нанокompозиционные смеси помещали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 20 мм и внешним диаметром 50 мм. Использовали графитовые пуансоны диаметром 20 мм. Спекание проводилось в условиях динамического вакуума. Контроль температуры осуществляли при помощи термопары *K*-типа *NSF600 (CHINO, Япония)* диаметром 1,6 мм, которая размещалась в стенке пресс-формы на глубине 5 мм. Скорость нагрева образца

составляла $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Температура спекания составляла $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Спекание проводили при давлении 40 МПа.

Растворение железа из спеченного композита проводили в растворе соляной кислоты *HCl* с концентрацией 20 %. Для проведения микроструктурных исследований использовали растровый электронный микроскоп *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope* (Япония). Для проведения рентгеновских исследований порошков использовали дифрактометр *D8 ADVANCE* (*Bruker AXS*, Германия) с излучением *Cu K α* . Полнопрофильный анализ рентгенограмм порошковых смесей и пористого серебра проводили по методу Ритвельда в программе *PowderCell 2.4* [231].

Для получения нанопористого серебра необходимо его перемешивание с наполнителем пор на наноуровне. Для определения времени механической обработки были проведены структурные исследования композиционных продуктов, полученных при различных продолжительностях обработки. На рисунок 5.1 а-б показаны морфология и строение агрегатов *Ag-50об.%Fe*, полученных после обработки в мельнице в течение 10 мин. Агрегаты имеют пластинчатую форму и размеры в плоскости пластинок от 200 до 400 мкм. Как можно заключить из рисунка 5.1 б-в, в агрегатах присутствуют частицы железа размером несколько микрометров. Было установлено, что для получения наноконпозиционной структуры в системе *Ag-50об.%Fe* необходима механическая обработка в течение 60 мин. На рисунке 5.2 а представлена микрофотография, демонстрирующая общий вид частиц-агрегатов порошкового наноконпозита *Fe-50об.%Ag*, полученного после 60 мин обработки в мельнице. О протекании перемешивания свидетельствует уменьшение размера агрегатов: после обработки в течение 60 мин они имеют размеры от 10 до 80 мкм. Включения частиц железа, соизмеримые с частицами исходного порошка, в структуре агрегатов отсутствуют (рисунок 5.2 б).

На рентгенограммах порошкового композита присутствуют уширенные рефлексы железа и серебра (рисунок 5.3). В таблице 5.1 приведены размеры кристаллитов металлов и микроискажения кристаллической решетки.

Растворение железа из наноконпозита происходит по реакции



при этом формируется каркас из серебра. Растворение железа подтверждается рентгенограммой, на которой присутствуют только рефлексы серебра (рисунок 5.3). Сравнение рентгенограмм порошкового наноконпозита *Ag-50об.%Fe* и серебра, полученного селективным растворением железа, позволяет заключить, что при растворении железа имеют место процессы рекристаллизации серебра. Об этом свидетельствуют более узкие рефлексы серебра на рентгенограмме продукта растворения. В порошковом наноконпозите размер кристаллитов

серебра составляет 17 нм; после растворения железа в растворе *HCl* размер кристаллитов составляет 28 нм.

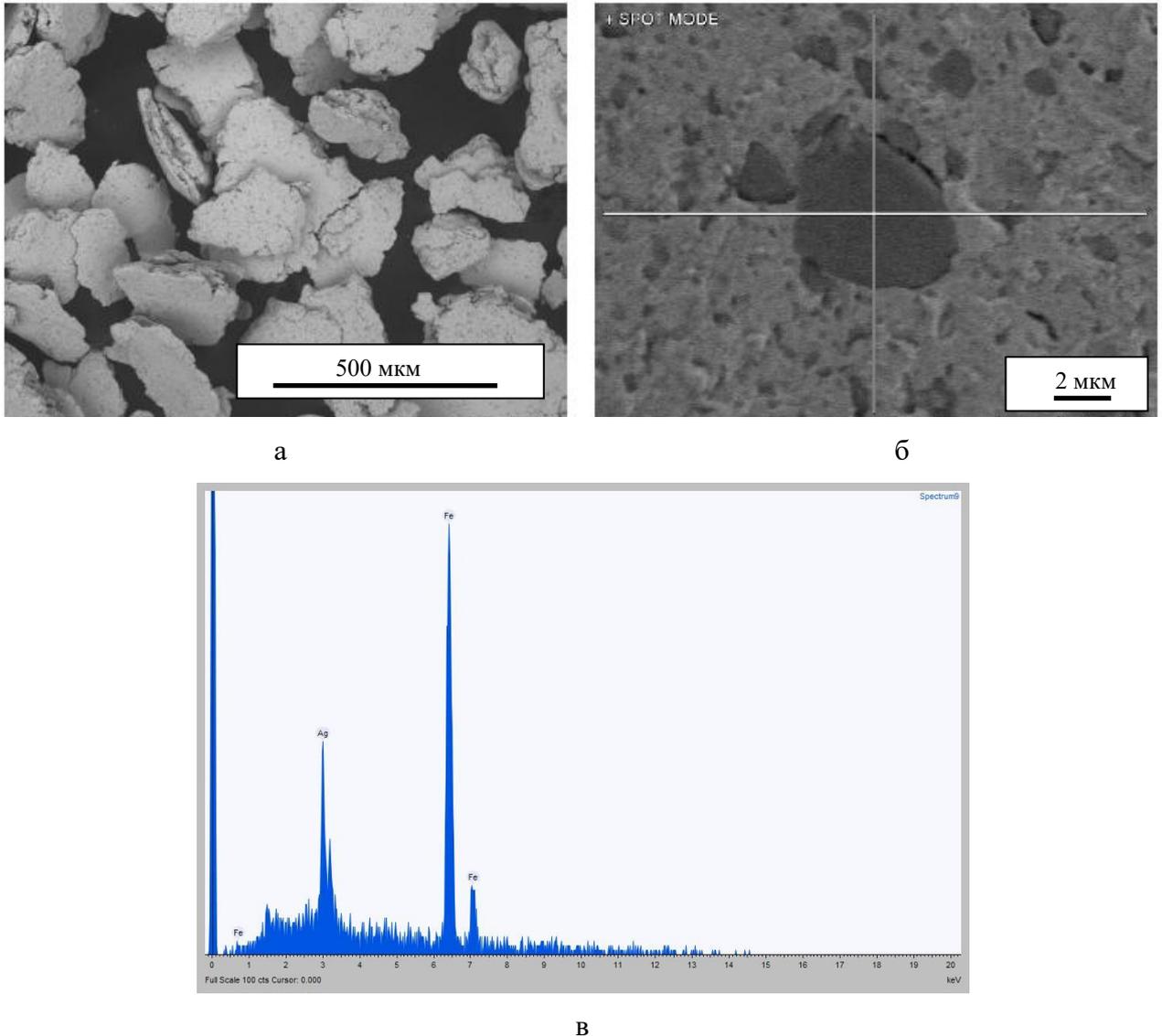


Рисунок 5.1 – Морфология (а) и строение агрегатов (б) порошкового нанокompозита *Fe-50об.%Ag*, время обработки в мельнице 10 мин, и спектр энергодисперсионного анализа (в) с точки, показанной на микрофотографии (б)

Уменьшается и уровень микроискажений кристаллической решетки серебра. Механизмы рекристаллизации серебра при растворении железа из нанокompозита *Fe-50об.%Ag* при обработке в растворе соляной кислоты детально рассмотрены в нашей работе [449]. Серебро может взаимодействовать с раствором *HCl* в присутствии кислорода по реакции



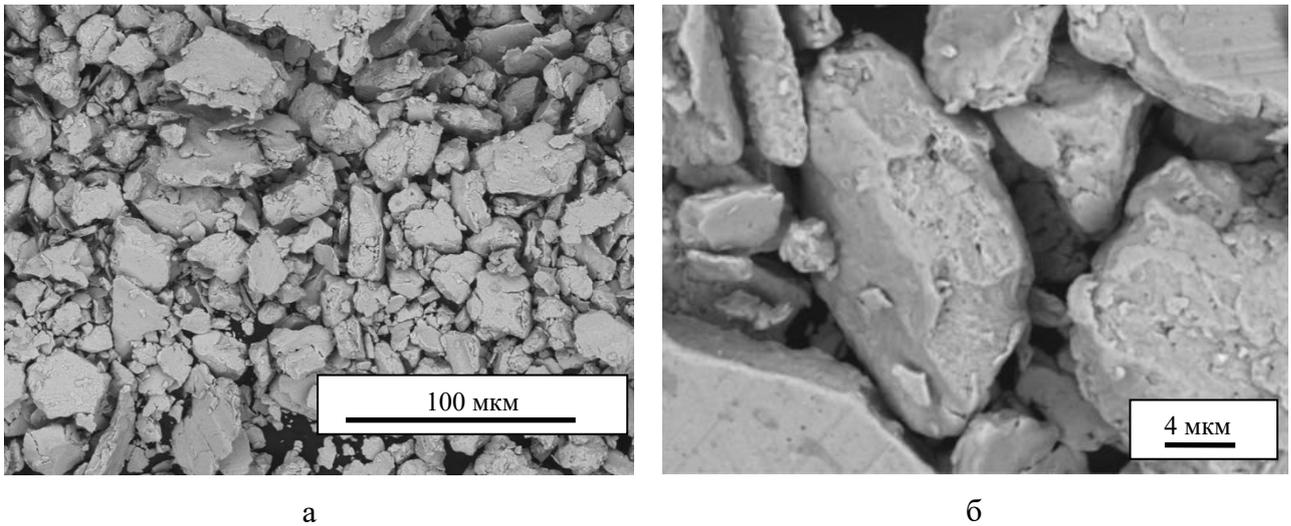


Рисунок 5.2 – Морфология (а) и строение агрегатов (б) порошкового нанокompозита Fe-50об.%Ag, время обработки в мельнице 60 мин

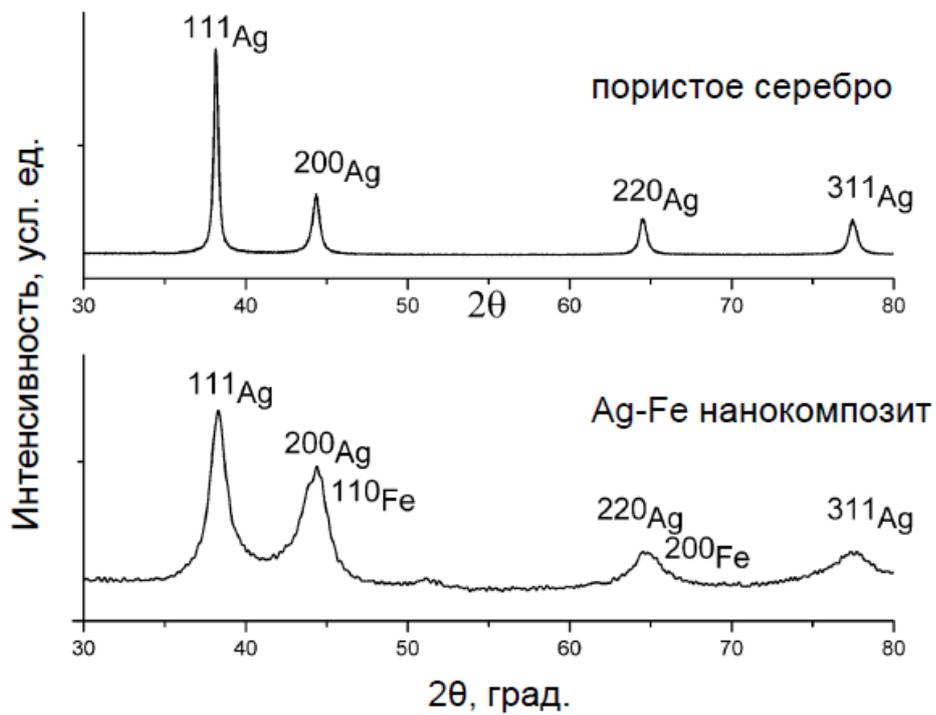
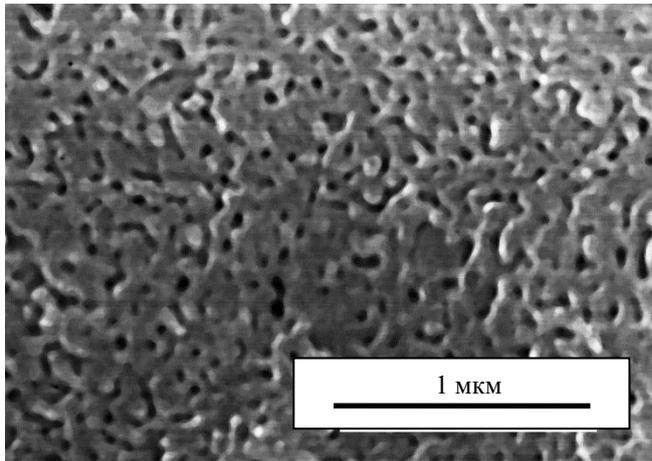


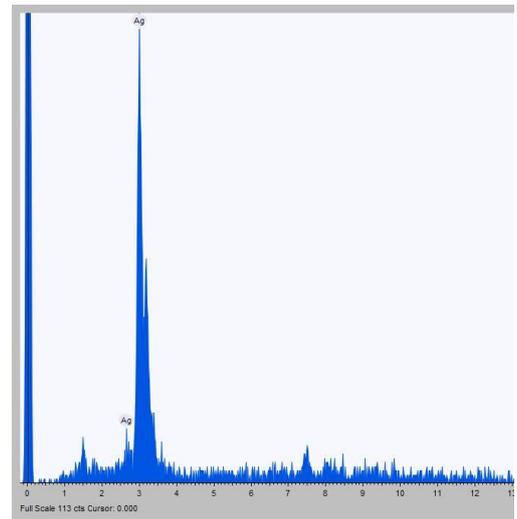
Рисунок 5.3 – Рентгенограммы нанокompозита Fe-50об.%Ag, время обработки в мельнице 60 мин, и пористого серебра, полученного селективным растворением железа в растворе HCl

Таблица 5.1 – Размер кристаллитов и микроискажения кристаллической решетки ε в порошковом нанокompозите $Fe-50об.\%Ag$ и нанопористом серебре, полученном селективным растворением железа

Материал	Размер кристаллитов, нм	ε , %	Размер кристаллитов, нм	ε , %
Порошковый нанокompозит $Fe-50об.\%Ag$	Fe		Ag	
	4	0,75	17	0,97
Нанопористое серебро, полученное растворением железа в растворе HCl	Fe		Ag	
	-	-	28	0,08



а



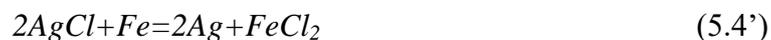
б

Рисунок 5.4 – Пористое серебро, полученное селективным растворением железа из порошкового нанокompозита $Fe-50об.\%Ag$ (а) и данные энергодисперсионной спектроскопии (б), указывающие на полное растворение железа

Кроме того, в нанокристаллическом состоянии серебро может реагировать с раствором соляной кислоты по реакции [454]



Взаимодействие хлорида серебра $AgCl$ с железом по реакции



позволяет восстановить серебро до металлического состояния. Несмотря на некоторое увеличение размера кристаллитов серебра, они остаются наноразмерными. Уменьшение уровня

микроискажений может благоприятно сказываться на механической стабильности пористого серебра. Серебро, полученное селективным растворением железа, имеет поры размером 50–100 нм (рисунок 5.4 а). Данные энергодисперсионной спектроскопии указывают на полное растворение железа (рисунок 5.4 б). Таким образом, выбранная методика оказывается эффективной для получения нанопористого серебра.

Для получения нанопористого серебра в форме объекта макроразмеров решающим этапом является спекание порошков в компакты, наследующие структуру порошкового композита. Нами были исследованы микроструктурные изменения, происходящие при электроискровом спекании композиционных порошков $Ag-50об.\%Fe$ (рисунок 5.5 а). В условиях электроискрового спекания при 600 °С плавление серебра имело локальный характер: области, обогащенные серебром, распределены в компактном материале по границам композиционных агрегатов. Данный эффект обсуждался в разделе 3.1.2 для материала Ti_3SiC_2-Si . В случае системы $Ag-Fe$ плавление приводит только к локальному разделению фаз.

Поскольку перераспределение фаз происходило лишь в ограниченном объеме материала, растворение железа в соляной кислоте позволило получить нанопористое серебро в форме компакта диаметром 20 мм. Пористая структура компакта показана на рисунке 5.5 б. Относительная плотность компакта составила 85 % от теоретической плотности. Остаточная пористость не сказывалась отрицательно на механической стабильности пористого компакта: он сохранял форму после растворения железа при отсутствии трещин. Для сравнения микроструктурных изменений был проведен отжиг порошка $Fe-50об.\%Ag$, обработанного в мельнице в течение 60 мин, при 600 °С в течение 1 ч в атмосфере водорода. Из рисунка 5.6 видно, что при температуре, которая намного ниже температуры плавления серебра (962 °С), частицы серебра агрегируют, в результате чего на поверхности частиц формируются образования с морфологией капель. Это объясняется отсутствием смачивания и химического взаимодействия в данной системе. Таким образом, железо оказывается подходящим материалом для наполнителя пор, поскольку может быть количественно удалено из композита. В то же время, для сохранения взаимного распределения фаз возникает необходимость использовать неравновесное компактирование порошков.

Из данных работы [455] известно, что электроискровое спекание нанопорошка серебра при 300 °С в течение 5 мин позволяет сформировать компакт с плотностью 98 %, при этом размер кристаллитов увеличивается от 70 нм (в порошке) до 300 нм в компактном материале. В композите $Fe-50об.\%Ag$ кристаллиты серебра контактируют не только между собой, но и с кристаллитами железа. Влияние железа заключается в замедлении роста зерен серебра при спекании: в пористом серебре, полученном растворением железа из спеченного компакта,

размер кристаллитов составляет 100–200 нм (рисунок 5.5 б), хотя температура спекания материала была существенно выше, чем в работе [455].

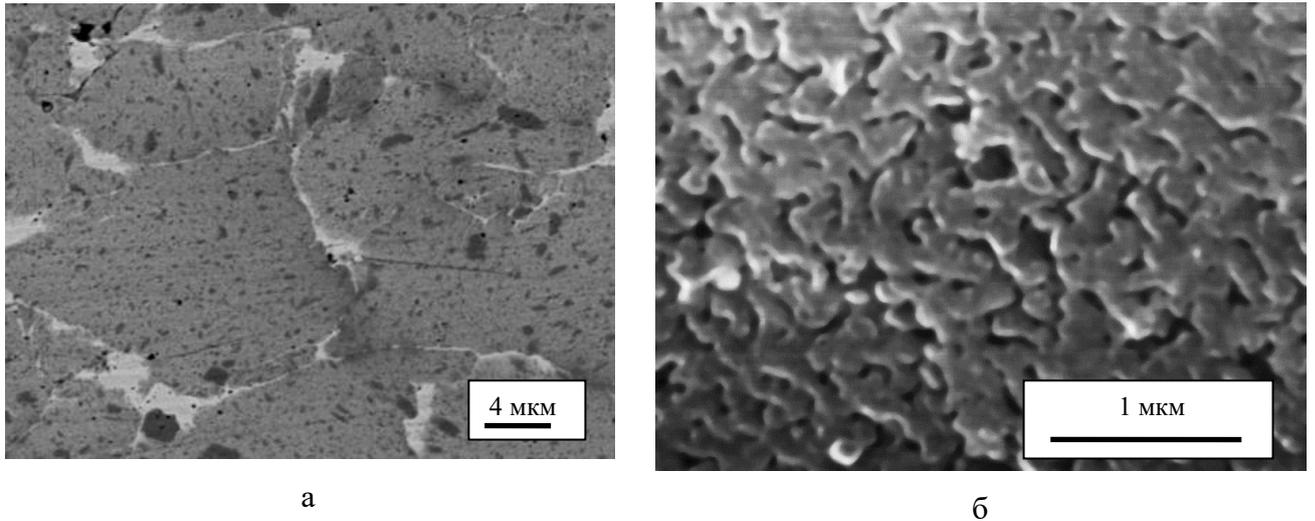


Рисунок 5.5 – Микроструктура компактов, полученных электроискровым спеканием порошка $Fe-50\text{об.}\%Ag$ при $600\text{ }^{\circ}C$ (а), и пористое серебро, полученное селективным растворением железа из компактов (б)

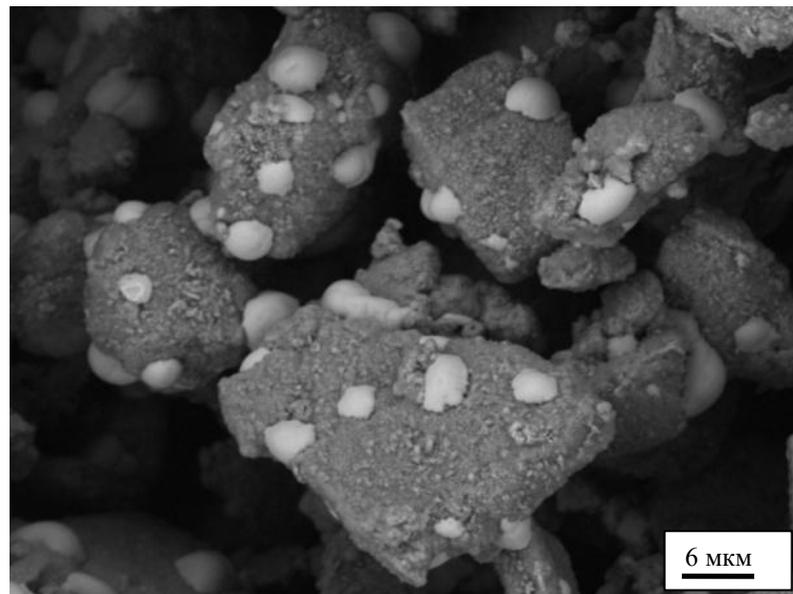


Рисунок 5.6 – Морфология частиц композита $Fe-50\text{об.}\%Ag$, обработанного в мельнице в течение 60 мин и подвергнутого отжигу при $600\text{ }^{\circ}C$ в течение 1 ч в атмосфере водорода

5.2 Электроискровое спекание композитов TiB_2 -Cu. Повышение прочностных характеристик при сохранении высокой электропроводности

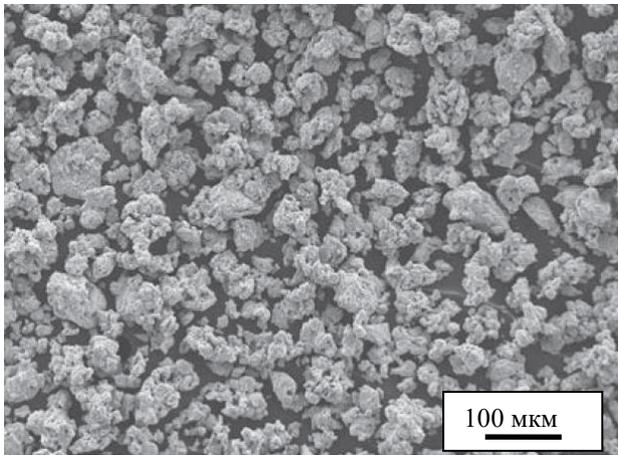
Диборид титана является перспективной упрочняющей фазой для композитов с медной матрицей благодаря высокой электропроводности и отсутствию химического взаимодействия с медью [183, 456–459]. В наших работах было показано, что, если при спекании или детонационном напылении имеет место плавление меди, то в системе TiB_2 -Cu происходит разделение фаз, а структура композита становится неравномерной [460–463]. Пример микроструктуры композита, в котором произошло расслоение фаз, будет рассмотрен в разделе 5.3. Причиной указанного эффекта является плохое смачивание на границе раздела TiB_2 /Cu: значение контактного угла для данной системы составляет 91° [464].

Композиты TiB_2 -Cu могут быть получены спеканием порошковых смесей (*ex situ* композиты) [456–457] или с применением *in situ* синтеза фазы диборида титана в медной матрице [287, 458–459]. В случае *in situ* синтеза реагенты, необходимые для образования диборида титана, вводятся в матрицу меди (перемешиваются с частицами матрицы в твердом состоянии или вводятся в расплав меди). При таком подходе частицы оказываются внедренными в матрицу, и в случае порошков компактированию подвергается композиционные частицы. Как в случае *ex situ* композитов, так и в случае *in situ* композитов для получения материалов TiB_2 -Cu с равномерной структурой необходимо проводить твердофазное компактирование порошков.

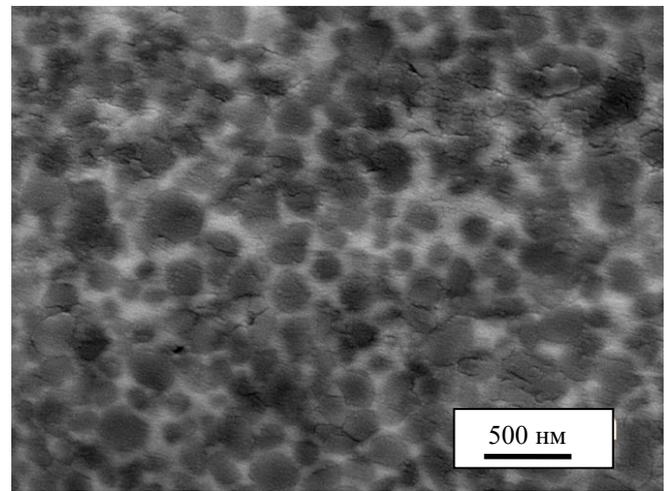
Ранее нами был разработан метод синтеза диборида титана в медной матрице методом СВС в механически активированной смеси порошков титана, бора и меди [183, 465–466]. Синтез проводился при таких концентрациях титана, бора и меди, которые обеспечивали образование продукта СВС состава 57об.% TiB_2 -Cu. При высоких концентрациях реагентов – титана и бора – реакция проходит до конца, и, соответственно, не возникает проблема снижения электропроводности композитов из-за растворения титана в меди. Действительно, при содержании титана, растворенного в меди, равном 0,7 масс. % (равновесная растворимость при комнатной температуре) удельное электрическое сопротивление материала оказывается в 3 раза больше удельного электрического сопротивления чистой меди [467]. Загрязнением меди реагентами при проведении синтеза при малых концентрациях титан- и борсодержащих реагентов можно объяснить низкие значения электропроводности композитов, полученных с использованием *in situ* синтеза диборида титана в медной матрице в работах других авторов (таблица 5.2).

Морфология частиц и микроструктура композита 57об.% TiB_2 -Cu (продукта СВС), а также данные элементного анализа порошка представлены на рисунке 5.7. Для наблюдения

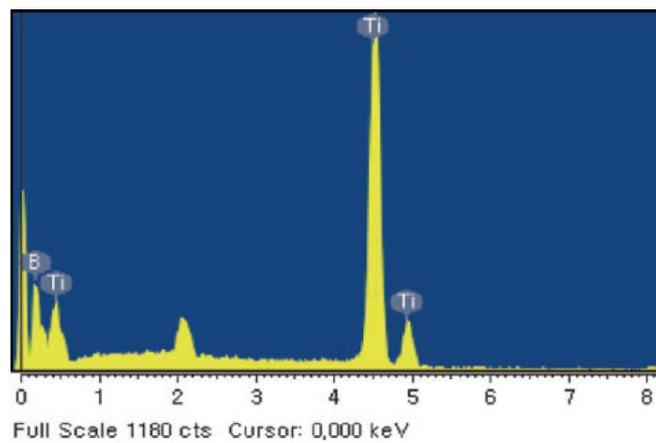
микроструктуры готовили шлиф порошковых частиц и обрабатывали его раствором $FeCl_3$. Состав раствора $FeCl_3$ для травления композитов с медной матрицей был приведен в разделе 3.2.6.



а



б



в

Рисунок 5.7 – Морфология частиц (а) и микроструктура (б) композита 57об.% TiB_2-Cu – продукта СВС, (в) спектр энергодисперсионного анализа с области, показанной на (б)

Таблица 5.2 – Электропроводность $\sigma_{el}/\sigma_{elCu}$ (% от величины электропроводности отожженной меди) композитов TiB_2-Cu , полученных *in situ* синтезом диборида титана в медной матрице (литературные данные).

Состав композита	$\sigma_{el}/\sigma_{elCu}$, %	Источник
1об.% TiB_2-Cu	41,5	[458]
2об.% TiB_2-Cu	31,4	[458]
4,5об.% TiB_2-Cu	11,8	[287]

Для получения дисперсно-упрочненных композиций содержание диборида титана в медной матрице должно было быть уменьшено. Для получения таких составов композиционный продукт 57об.% TiB_2-Cu подвергали измельчению и «разбавляли» дополнительным количеством меди в ходе механической обработки в мельнице [468–470].

Обработку порошков проводили в мельнице АГО-2. Электроискровое спекание осуществляли на установке *SPS 515S (Sumitomo Coal Mining Co., Ltd., Япония)* в графитовой пресс-форме диаметром 15 мм при температуре 650 °С и давлении 50 МПа. Время выдержки при максимальной температуре составляло 5–30 мин. Морфологию порошков и микроструктуру спеченных композитов исследовали при помощи растровой электронной микроскопии при помощи микроскопа *JEOL JSM-6500F* (Япония). Электропроводность композитов определяли методом вихревых токов с помощью прибора компании *Centurion NDT* (США). Твердость спеченных компактов определяли при помощи метода Роквелла при нагрузке 100 кг. Механическую прочность композитов на растяжение определяли при скорости деформации 0,25 мм·мин⁻¹. В таблице 5.3 приводятся средние значения предела текучести и электропроводности из 3 измерений (полученных на 3 образцах, спеченных в одних и тех же условиях) и доверительный интервал для доверительной вероятности 0.95.

Были исследованы микроструктура и свойства композитов (4,5–14об.%) TiB_2-Cu , полученных электроискровым спеканием порошков, синтезированных описанным выше способом. Благодаря пластинчатой морфологии частиц композита (рисунок 5.8 а) локальное плавление меди по границам агрегатов при спекании не наблюдается (рисунок 5.8 в). Частицы диборида титана видны как черные точки на светлом фоне на изображении в обратно-рассеянных электронах (рисунок 5.8 б).

Таблица 5.3 – Относительная плотность, предел текучести, деформация при разрушении и электропроводность $\sigma_{el}/\sigma_{elCu}$ (% от величины электропроводности отожженной меди) композитов TiB_2-Cu . Время выдержки при 650 °C составляло 5 мин

Состав	Относительная плотность, %	Предел текучести, МПа	Деформация при разрушении, %	$\sigma_{el}/\sigma_{elCu}$, %
4,5об.% TiB_2-Cu	97	200±10	7.0	84±1
10об.% TiB_2-Cu	97	220±10	6.5	80±1
14об.% TiB_2-Cu	96	290±15	5.0	77±1

Благодаря эффективному уплотнению и сохранению структуры порошка – равномерного распределения частиц TiB_2 в медной матрице – в условиях твердофазного спекания в композитах TiB_2-Cu достигнуто увеличение предела текучести и увеличение твердости при сохранении высокой электропроводности (таблица 5.3) [469].

Сравнение данных таблиц 5.2 и 5.3 показывает, что разработанный способ получения композитов оказывается эффективным с точки зрения сохранения высокой электропроводности композитов. Сохранение электропроводности на уровне 77–84 % от электропроводности меди в материалах TiB_2-Cu объясняется отсутствием загрязнения медной матрицы неизрасходованными при синтезе реагентами. В условиях относительно малого содержания меди в смеси $Ti-B-Cu$ реакция взаимодействия титана и бора протекает до конца. Соответственно, в продукте синтеза не остается титана, который мог бы растворяться в меди при спекании. Твердость спеченных компактов увеличивается от 62 *HRB* при содержании TiB_2 , равном 4,5 об. %, до 80 *HRB* при содержании, равном 14 об. %.

Было установлено, что дополнительная механическая обработка продукта СВС перед обработкой с добавочным количеством меди позволяет получить композиты с более высокими значениями твердости (на 10 *HRB*), что объясняется более равномерным распределением нано- и субмикронных частиц диборида титана в медной матрице [468]. Микроструктура композита 4,5об.% TiB_2-Cu , полученного электроискровым спеканием при 650 °C из порошка, при подготовке которого использовали предварительную механическую обработку продукта СВС, показана на рисунке 5.9. Твердость спеченных композитов TiB_2-Cu , отожженных в атмосфере аргона при 950 °C, уменьшается лишь на 12–15 *HRB*, что указывает на их высокую термическую стабильность [470].

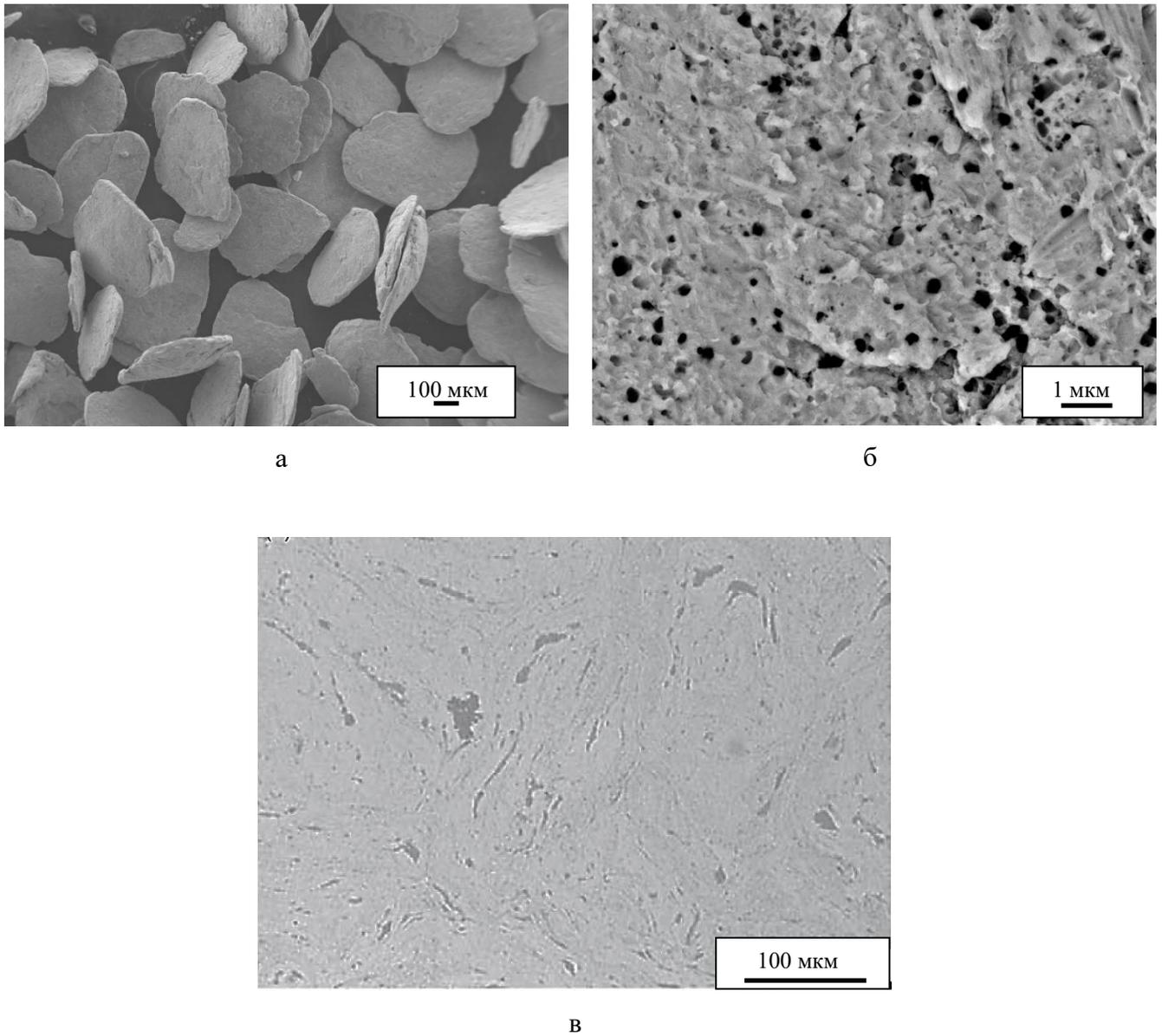


Рисунок 5.8 – Морфология частиц композита 4,5об.% TiB_2 -Cu, полученного обработкой СВЧ продукта состава 57об.% TiB_2 -Cu с добавочным количеством медного порошка (а), строение композиционные частиц, наблюдаемое на сколе (б) и микроструктура компакта, полученного из данного порошка электроискровым спеканием при 650 °C (в). Время выдержки при 650 °C составляло 5 мин

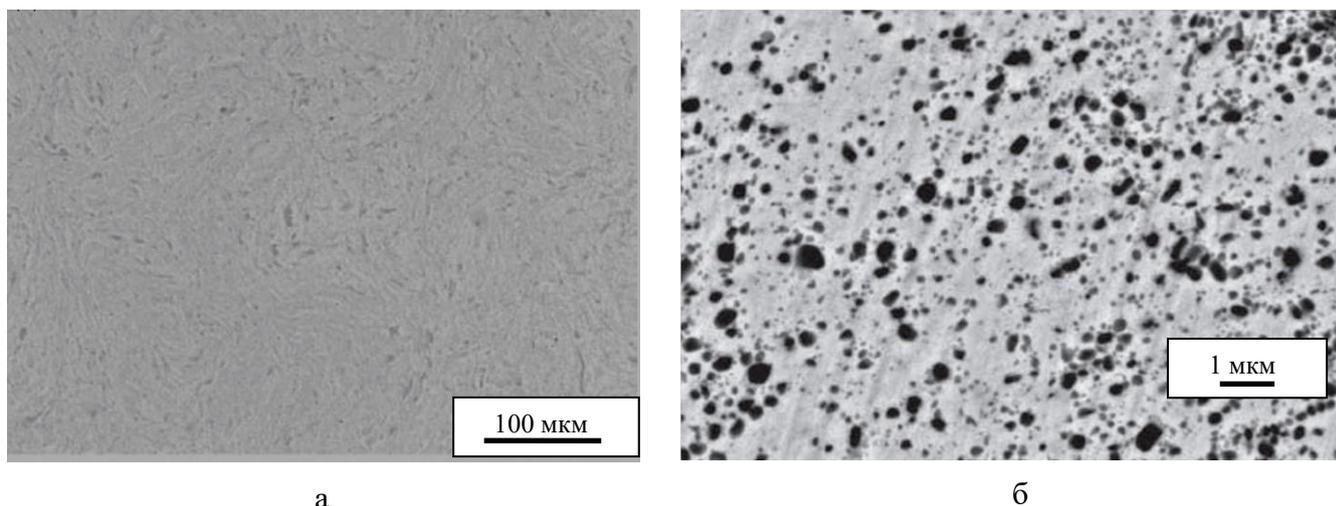


Рисунок 5.9 – Микроструктура композита 4,5об.% TiB_2-Cu , полученного электроискровым спеканием при 650 °С, продукт СВС подвергался механической обработке перед механической обработкой с добавочным количеством порошка меди (при различных увеличениях). Время выдержки при 650 °С составляло 30 мин

5.3 Особенности формирования микроструктуры покрытий, полученных детонационным напылением композиционных порошков TiB_2-Cu

Результаты исследований микроструктурных изменений в композите TiB_2-Cu , происходящих в процессе детонационного напыления, представлены в работах [463, 471]. Напылению подвергался продукт СВС синтеза 57об.% TiB_2-Cu . Детонационное напыление проводили с использованием воздуха в качестве газа-носителя. Рентгенограммы покрытий были получены при помощи дифрактометра ДРОН-3 (Россия) с использованием $Co\ K\alpha$ излучения. Растровая электронная микроскопия была выполнена на приборе *JEOL JSM-6500F* (Япония). Твердость покрытий по Виккерсу определяли на поперечных шлифах при помощи прибора *MVK-N1* при нагрузке 25 г. Приводятся средние значения из 10 измерений и доверительный интервал для доверительной вероятности 0,95.

Из рентгенограмм покрытий, представленных на рисунке 5.10, видно, что покрытия сохраняют в значительной степени фазовый состав порошка. Рефлексы, обозначенные знаком «?» не были отнесены ни к одной из известных фаз в системе $Ti-B-Cu-O$. По-видимому, при напылении имеет место частичное окисление материала.

Профили температур и скоростей частиц, полученные в результате моделирования процесса детонационного напыления композита 57об.% TiB_2-Cu в программе “*LII*”, представлены на рисунке 5.11. Расчет проведен для частиц размером 55 мкм. Профили соответствуют нагреву и ускорению частиц внутри ствола детонационной пушки. Из рисунка

5.11 (а) следует, что скорость частиц уменьшается при переходе от $O_2/C_2H_2=1,1$ к $O_2/C_2H_2=2,5$ при одном и том же объеме взрывчатой смеси. Увеличение объема взрывчатой смеси от 30 до 60 % приводит к увеличению скорости частиц.

Из микрофотографий, показанных на рисунке 5.12 а-б, следует, что размер частиц диборида титана может быть сохранен в холодном режиме ($O_2/C_2H_2=1,1$, объем взрывчатой смеси 30 %). Горизонтальная линия на рисунке 5.11 б соответствует температуре плавления меди. Температура частиц, напыленных в режиме 30 % - 1,1, достигает температуры плавления меди (рисунок 5.11 б). В покрытиях, полученных при $O_2/C_2H_2=2,5$, наблюдается увеличение размера частиц диборида титана при сохранении равномерной структуры покрытия (рисунок 5.12 в-г). Росту зерен диборида титана способствует нагрев частиц до 2000 К (рисунок 5.11 б).

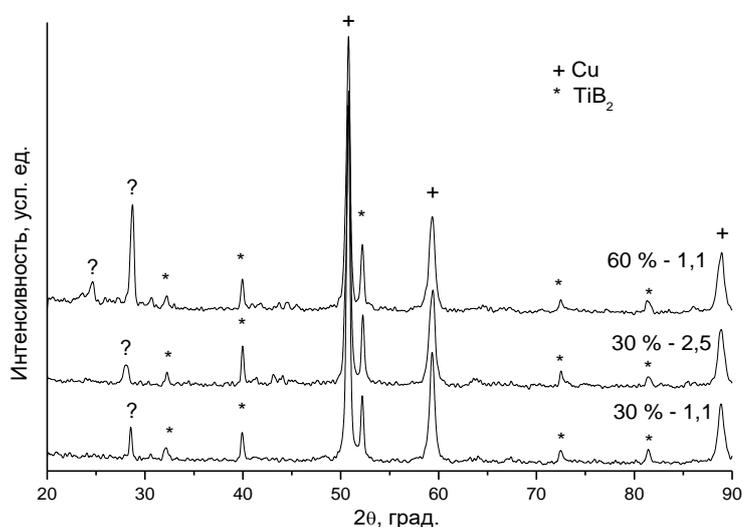
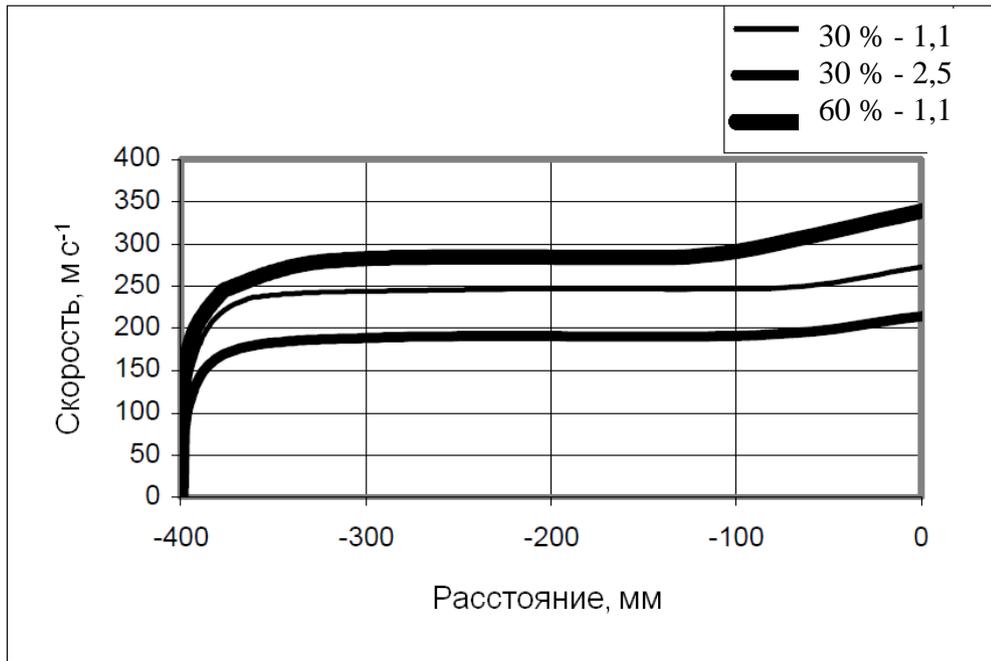


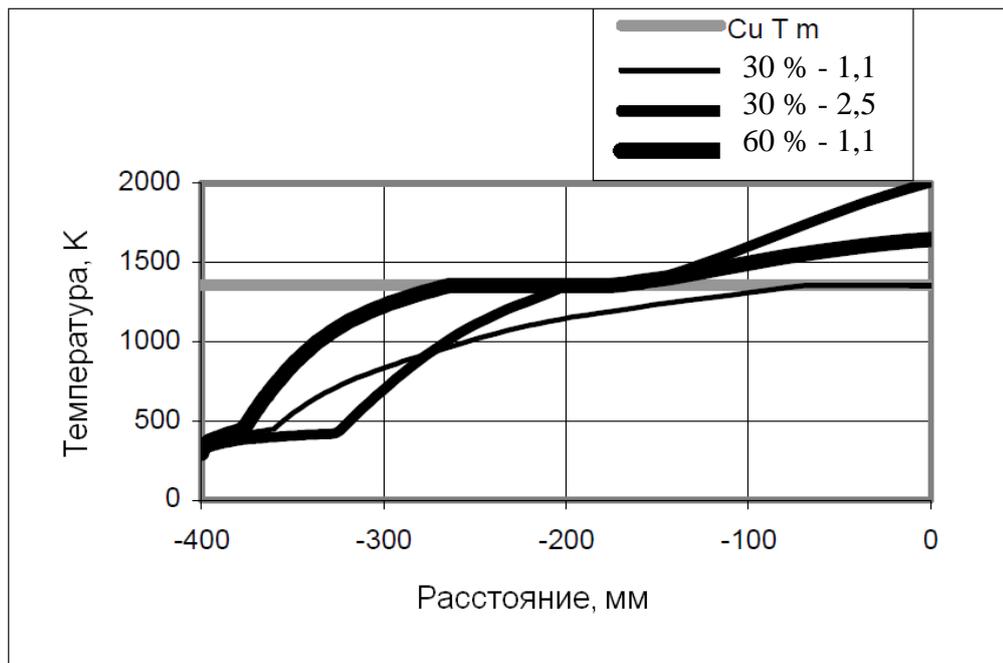
Рисунок 5.10 – Рентгенограммы детонационных покрытий, полученных из порошков
57об.%TiB₂-Cu

Хотя в режиме 60 % - 1,1 температура частиц меньше температуры частиц в режиме 30 % - 2,5 (рисунок 5.11 б), для покрытия 60 % - 1,1 характерна неравномерная структура (рисунок 5.12 д). Это обусловлено плавлением меди и разбрызгиванием расплава вследствие достаточно большой скорости частиц в этих условиях – $350 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (рисунок 5.11 а).

Твердость по Виккерсу покрытия, полученного при $O_2/C_2H_2=1,1$ и объеме взрывчатой смеси 30 %, равна $330 \pm 15 \text{ HV}$, а покрытия, полученного при том же объеме взрывчатой смеси и $O_2/C_2H_2=2,5$, равна $270 \pm 15 \text{ HV}$. Таким образом, рост частиц диборида титана приводит к уменьшению твердости покрытия. Проведенные эксперименты показали, что микроструктурные изменения в детонационных покрытиях TiB₂-Cu сводятся к росту частиц диборида титана или изменению взаимного распределения фаз.

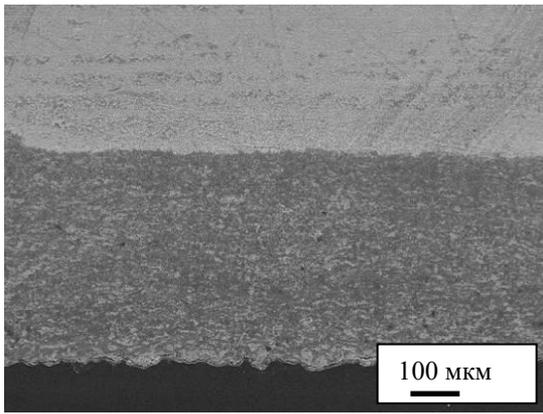


а

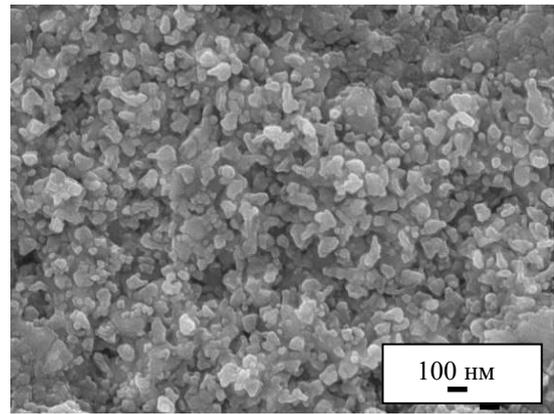


б

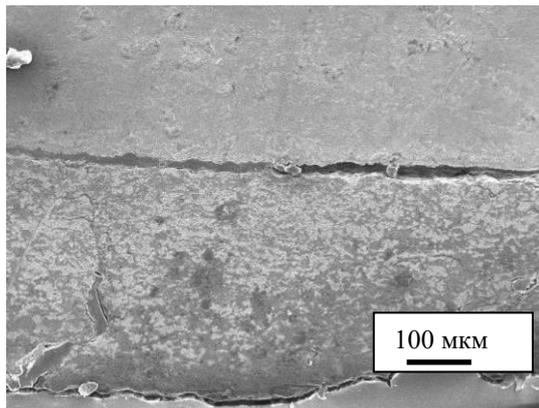
Рисунок 5.11 – Профили скоростей (а) и температур (б) частиц $57\text{об.}\% \text{TiB}_2\text{-Cu}$ при детонационном напылении



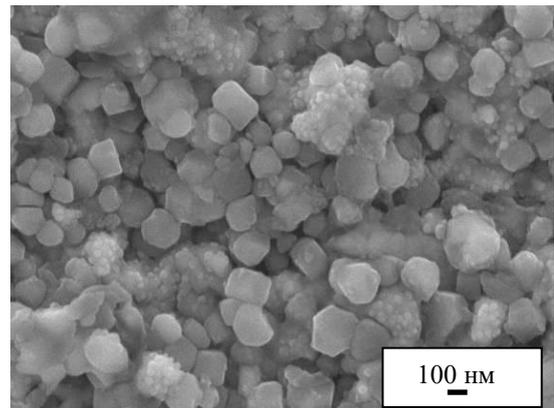
а



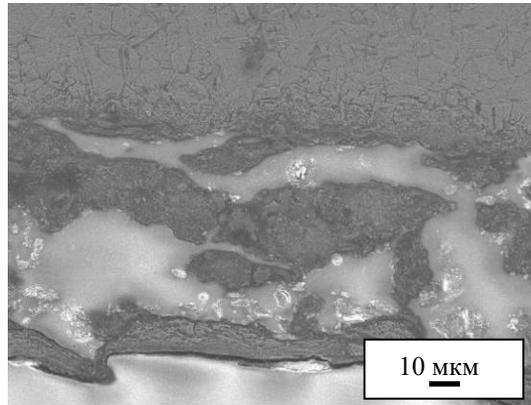
б



в



г



д

Рисунок 5.12 – Микроструктура детонационных покрытий, полученных из порошков 57об.% TiB_2 -Cu: а – 30 % - 1,1, б – 30 % - 2,5, в – 60 % - 1,1 (травление шлифов раствором $FeCl_3$).

5.4 Особенности формирования микроструктуры покрытий, полученных детонационным напылением композиционных порошков «медь-наноалмазы»

Поведение систем «металл-наноалмазы» в условиях детонационного напыления не было представлено в литературе. Нами проведены исследования формирования покрытий из композиционного порошка с содержанием наноалмазов 30 об. % в медной матрице [472]. Для приготовления порошковой смеси использовали порошок меди ПМС-1 и порошок наноалмазов (ТУ 84-112-87, «Алтай», Бийск, Россия; размер частиц 5 нм, содержание алмазной фазы более 91 %). Перед приготовлением композиционного порошка наноалмазы отжигали при 800 °С в течение 1 ч в вакууме. Покрытия из порошков «медь-наноалмазы» были получены при соотношении $O_2/C_2H_2=1,1$, объеме взрывчатой смеси 30–50 % и с использованием азота в качестве газа-носителя.

Для проведения микроструктурных исследований использовали растровый электронный микроскоп *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope* (Япония). Твердость по Виккерсу измеряли при помощи прибора *DuraScan 50 (EMCO-TEST, Австрия)* с приложенной нагрузкой 50 г. Значение твердости определяли как среднее из измерений в 10 случайно выбранных точках на поперечных шлифах покрытий. Ниже приведены средние значения твердости из 10 измерений и доверительный интервал для доверительной вероятности 0,95.

Морфология частиц композиционного порошка, полученного механической обработкой смеси в планетарной шаровой мельнице АГО-2 показана на рисунке 5.13. При объеме взрывчатой смеси, равном 30 % от объема ствола, в покрытии образовывались трещины в области, прилегающей к стальной подложке (рисунок 5.14 а-б).

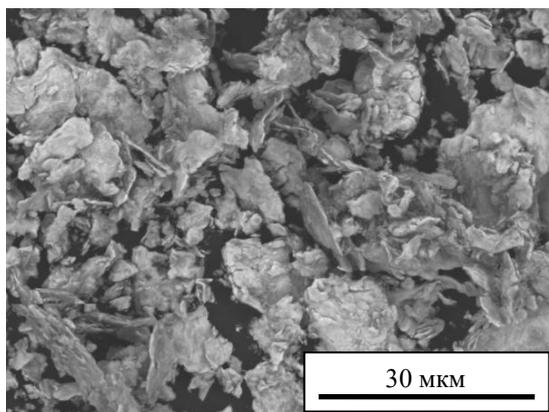


Рисунок 5.13 - Морфология частиц композиционного порошка «медь-наноалмазы», полученного обработкой смеси планетарной шаровой в мельнице. Содержанием наноалмазов 30 об. %

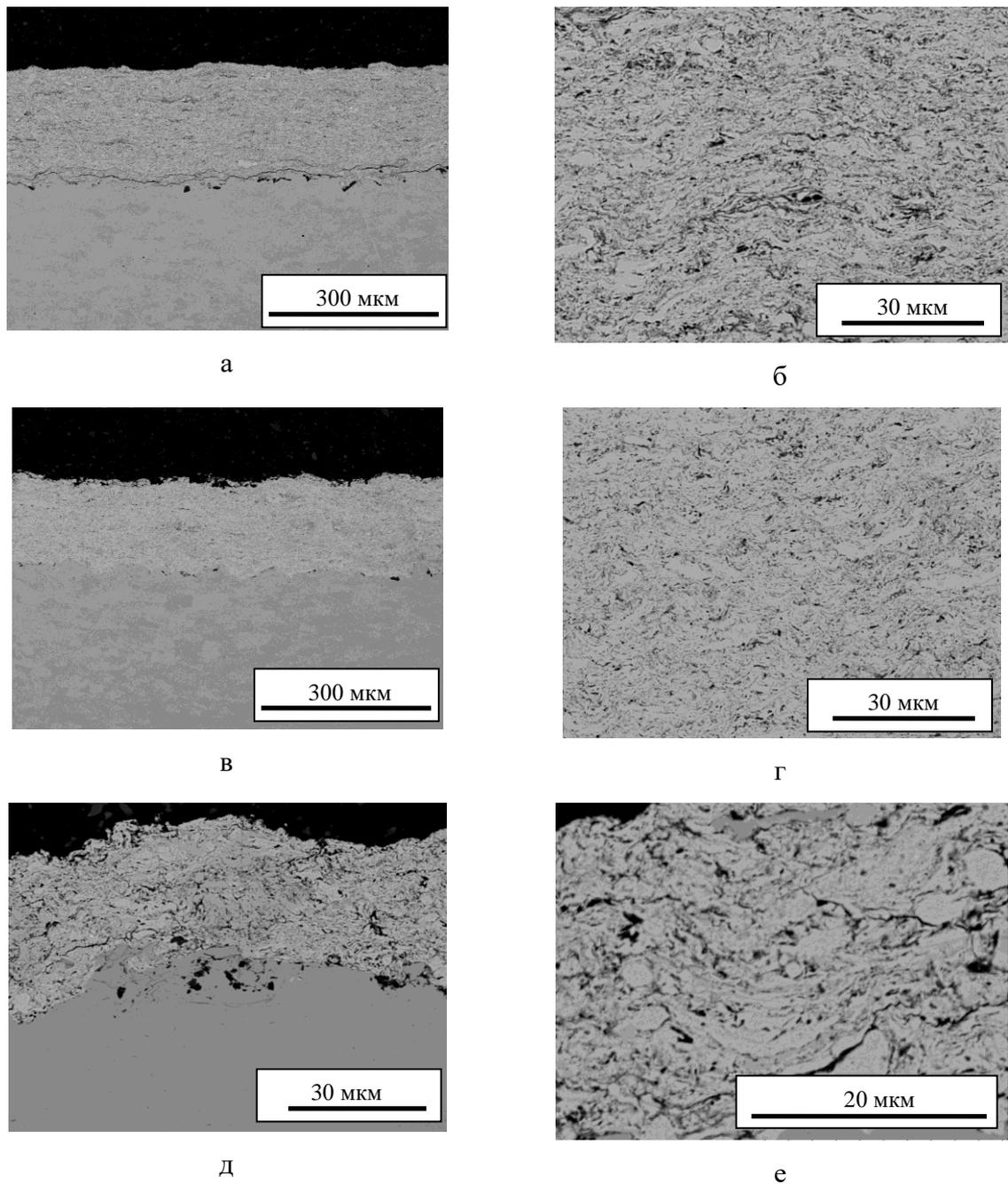


Рисунок 5.14 – Микроструктура покрытий, полученных из порошка «медь-наноалмазы» с содержанием наноалмазов 30 об. %, $O_2/C_2H_2=1,1$, газ-носитель – азот: а-б – объем взрывчатой смеси 30 %, в-г – 40 %, д-е – 50 %.

Напыление при объеме взрывчатой смеси, равном 40 %, позволило получить покрытия с равномерной микроструктурой при отсутствии трещин и отслаивания на границе с подложкой (рисунок 5.14 в-г). При объеме взрывчатой смеси, равном 50 %, микроструктура полученного покрытия была неравномерной (рисунок 5.14 д-е).

Твердость по Виккерсу покрытий «медь-наноалмазы», полученных при заполнениях 30 % и 40 %, составляет 160 ± 10 и 180 ± 10 *HV*. Покрытия, напыленные из порошка меди без

добавок, имеют твердость 100 ± 10 HV. Покрытие, полученное при степени заполнения 50 %, имеет твердость по Виккерсу 80 ± 10 HV, что указывает на процесс графитизации наноалмазов.

Таким образом, в результате данных экспериментов показана возможность использования порошков наноалмазов в качестве упрочняющей фазы покрытий с металлическими матрицами. Для получения покрытий с равномерной структурой в системе «медь-наноалмазы» напыление следует проводить в условиях, исключающих перегрев частиц.

5.5 Диспергирование частиц серебра при детонационном напылении TiO_2 -Ag

В данном разделе рассмотрен эффект диспергирования частиц серебра при детонационном напылении композиционных порошков TiO_2 -2,5об.%Ag [321, 473]. Для того чтобы обеспечить эффективное антибактериальное действие серебра, предпочтительно иметь его в покрытиях в виде наночастиц. Режимы напыления композиционных порошков TiO_2 -2,5об.%Ag были указаны в таблице 3.8. Для проведения электронно-микроскопических исследований был использован растровый электронный микроскоп *Carl Zeiss EVO50* с приставкой *EDS X-Act (Oxford Instruments)*.

Структура порошковых частиц TiO_2 -2,5об.%Ag представлена на рисунке 5.15. В системе TiO_2 -Ag расплавленное серебро находится в равновесии с твердым диоксидом титана, а начальный размер капель серебра определяется размером агрегатов серебра в композиционном порошке (1–2 мкм).

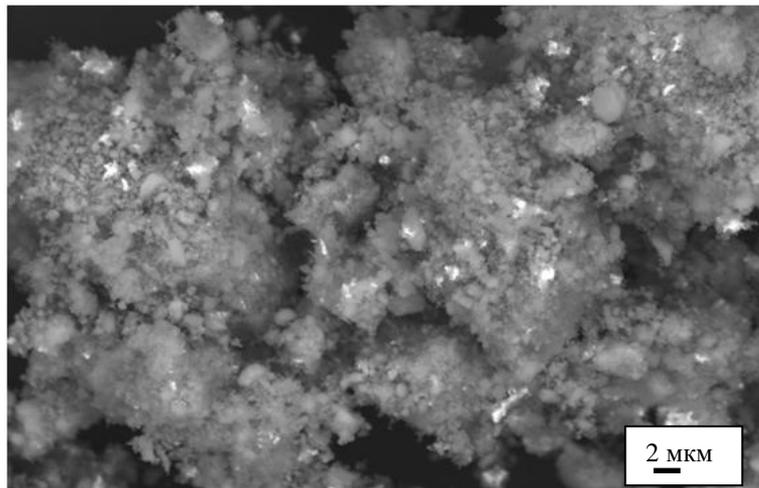


Рисунок 5.15 – Структура композиционного порошка TiO_2 -2,5об.%Ag

Для рассмотрения процессов, происходящих при ударе частиц о подложку при детонационном напылении, необходимо произвести оценки скоростей и температур частиц. Расчетные значения скоростей и температур частиц TiO_2 -2,5об.%Ag приведены в таблице 5.4 [321].

Таблица 5.4 – Расчетные значения скоростей и температур частиц при детонационном напылении композиционных порошков TiO_2 -2,5об.%Ag и отношения $T/T_{m TiO_2}$ и $T/T_{m Ag}$ (температура плавления диоксида титана $T_{m TiO_2}= 2123$ К, температура плавления серебра $T_{m Ag}=1235$ К, температура кипения серебра $T_{b Ag}= 2435$ К)

Режим	Размер частиц, мкм	Скорость, м с ⁻¹	T, К	$T/T_{m TiO_2}$	$T/T_{m Ag}$
1	20	550	780	0,37	0,63
	40	430	1320	0,62	1,06
	60	360	1120	0,53	0,91
2	20	610	1600	0,76	1,30
	40	510	1700	0,80	1,38
	60	430	1400	0,66	1,13
3	20	690	2120	1,00	1,72
	40	560	1980	0,93	1,61
	60	460	1640	0,77	1,33
4	20	680	2650	1,25	достигнута температура кипения
	40	530	2120	1,00	1,72
	60	420	2040	0,96	1,65
5	20	580	2440	1,15	достигнута температура кипения
	40	480	2130	1,00	1,72
	60	390	2120	1,00	1,72

Данные о скоростях частиц позволили оценить возможность диспергирования частиц. Расчеты были проведены для свободных (не внедренных в матрицу) частиц серебра. Было показано, что преобразование кинетической энергии частиц серебра в энергию дополнительной поверхности, возникающей при диспергировании, позволяет частицам серебра диспергироваться на более мелкие во всех исследованных режимах напыления. В реальной ситуации – в случае нахождения частиц серебра в матрице диоксида титана – диспергирование происходит только в определенных условиях напыления.

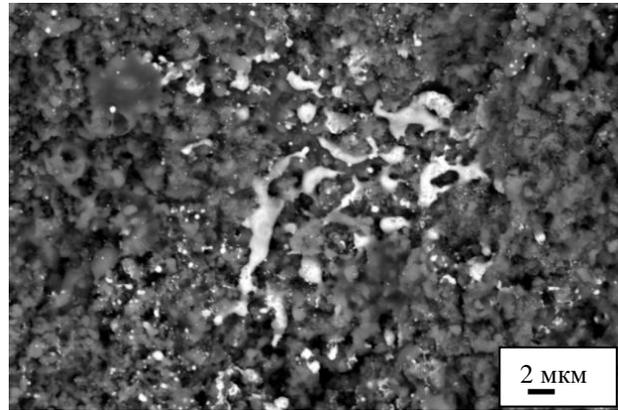
При напылении частиц в режиме 1 малый расход взрывчатой смеси не обеспечивает теплоты, необходимой для нагрева диоксида титана до температуры плавления. При этом температура композиционных частиц размером 40 мкм оказывается достаточной для того, чтобы серебро находилось в них в расплавленном состоянии. Из микрофотографии поверхности покрытий (рисунок 5.16 а) видно, что расплавленные частицы серебра коалесцируют и образуют крупные агрегаты в напыленных покрытиях. Результаты анализа

участков поверхности покрытия при помощи энергодисперсионной спектроскопии (рисунок 5.17) подтверждают то, что группы светлых частиц на темном фоне соответствуют серебру. В режиме 2 серебро оказывается перегретым выше температуры плавления во всех напыляемых частицах. Скорости частиц при ударе о подложку при объеме взрывчатой смеси, равном 40 %, выше, чем при 30 %. Коалесценция капель расплава серебра происходит в меньшей степени, в результате чего размер агрегатов серебра в покрытии уменьшается. При напылении при объеме взрывчатой смеси, равном 60 % (режим 4), серебро оказывается значительно перегретым в композиционных частицах размером 40–60 мкм, а в частицах размером 20 мкм серебро достигает температуры кипения. Диоксид титана нагрет до температуры, близкой к температуре плавления, в частицах размером 60 мкм и находится в расплавленном состоянии в частицах размером 20–40 мкм. Согласно микроструктурным данным (рисунок 5.16 б) эффективное диспергирование серебра происходит только при определенной комбинации температуры и скорости композиционных частиц, а именно в режиме 4 (60 % - 1,1). В покрытиях, полученных в этом режиме, содержатся субмикронные и наночастицы серебра, а крупные агрегаты серебра не характерны. Сферическая форма частиц серебра в покрытиях свидетельствует об их образовании путем разбрызгивания капель расплава (рисунок 5.16 в). Разбрызгивание композиционных капель как целого на более мелкие композиционные капли способствует диспергированию капель расплава серебра. Разбрызгиванию композиционных капель способствуют высокие температуры и скорости частиц при ударе о подложку.

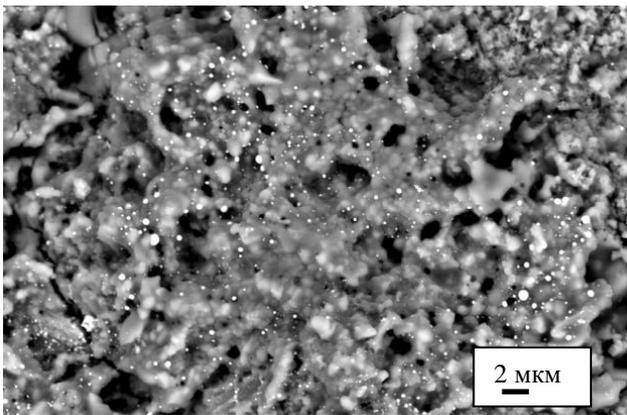
Особенности диспергирования расплавленных или частично расплавленных композиционных частиц при столкновении с подложкой определяются физико-химическими свойствами составляющих их фаз. Если скорость частиц при ударе о подложку невелика, то вследствие плохого смачивания в системе жидкое серебро-твердый TiO_2 капли расплава серебра склонны к коалесценции. Известно диспергирование одного из компонентов многофазного сплава вследствие расслоения жидкой фазы при быстром охлаждении напыленной на подложку частицы. Так, в работе [474] наблюдали диспергирование включений олова при термическом напылении сплавов $Al-Sn-Si$. Для диспергирования олова в сплаве необходимо было иметь частицы в полностью расплавленном состоянии. В системе $Al-Sn-Si$ при быстром охлаждении происходило расслоение расплава на две несмешивающиеся жидкости. Образующиеся при расслоении дисперсные капли олова не успевали укрупняться при быстром охлаждении, поэтому в закристаллизованном покрытии обнаруживались дисперсные (наночастицы) олова.

При детонационном напылении покрытий на основе диоксида титана с добавками серебра оказывается возможным контролировать микроструктурные параметры покрытий и получать субмикронные и наночастицы серебра непосредственно в процессе напыления. Из микрофотографии поперечного сечения покрытия следует, что субмикронные и наночастицы

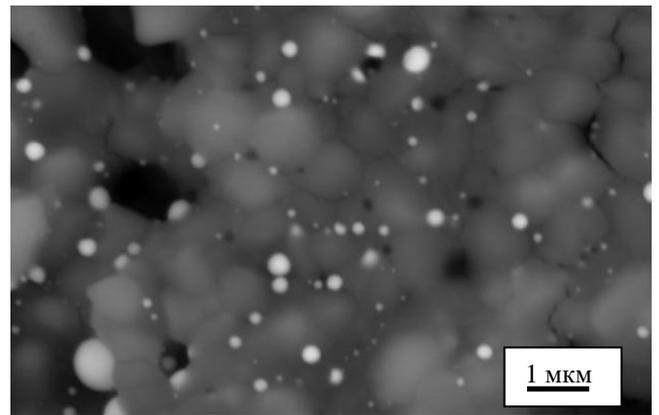
серебра распределены равномерно по всей толщине покрытия (рисунок 5.18). Возможность изменения размера и распределения частиц серебра при детонационном напылении позволяет осуществлять микроструктурный дизайн антибактериальных покрытий на основе материала TiO_2-Ag .



а



б



в

Рисунок 5.16 – Морфология поверхности детонационных покрытий, полученных из порошков $TiO_2-2,5об.\%Ag$: а – режим 1, б-в – режим 4 (таблица 3.8, таблица 5.4)

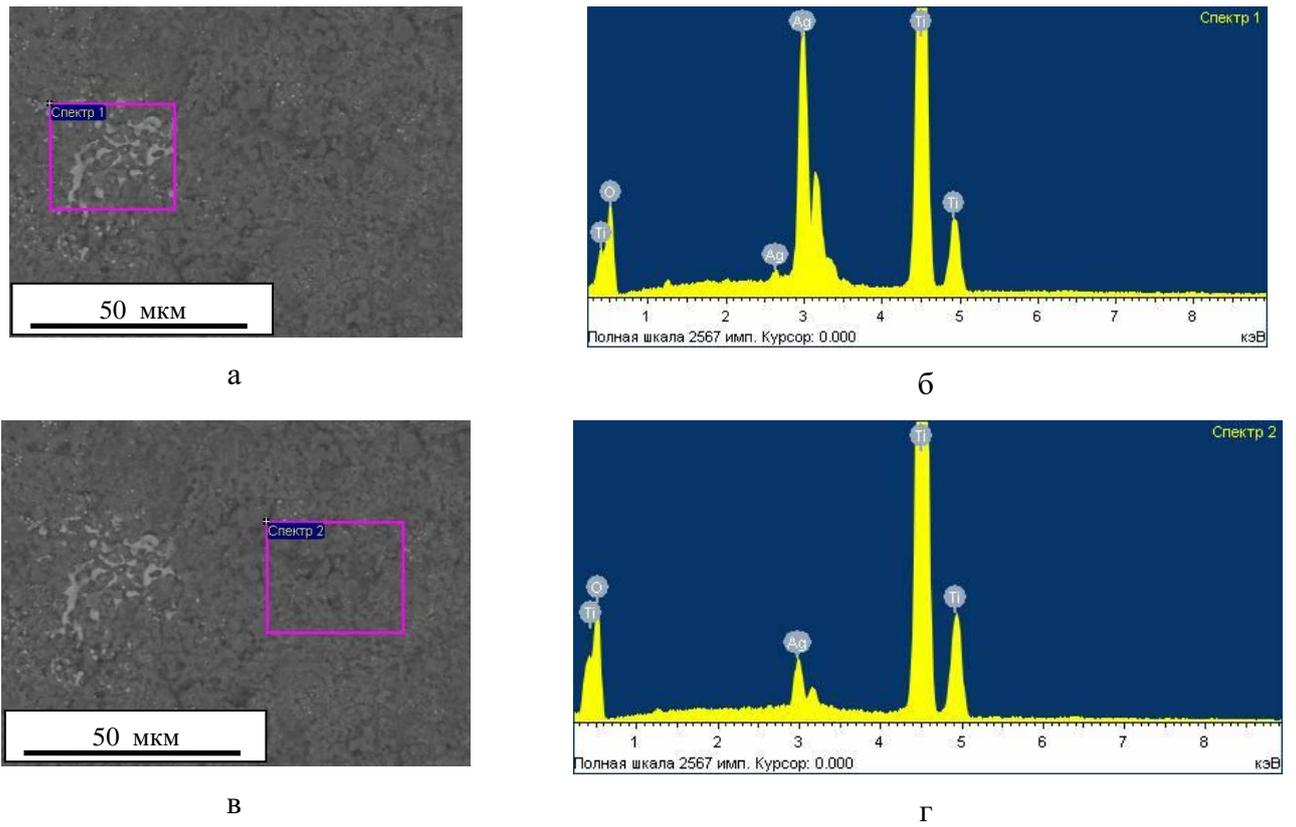


Рисунок 5.17 – Результаты элементного анализа участка поверхности, содержащего агрегаты серебра (а-б) и участка поверхности, не содержащего крупного агрегата серебра (в-г)

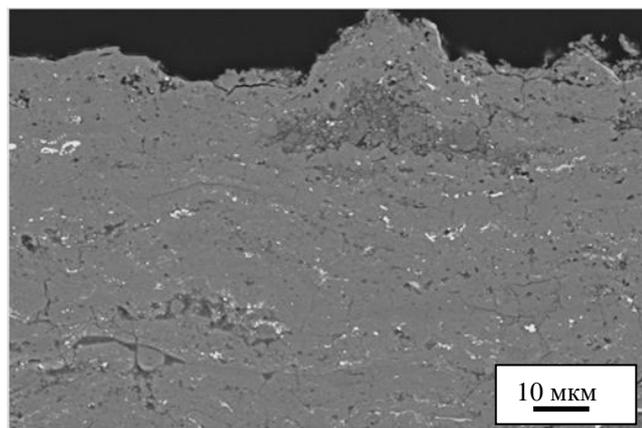


Рисунок 5.18 – Поперечное сечение покрытия, полученного детонационным напылением композиционного порошка TiO_2 -2,5об.%Ag в режиме 4 (таблица 3.8, таблица 5.4)

5.6 Выводы по главе 5

1. Показано, что в композиционных системах, характеризующихся отсутствием химического взаимодействия на границе раздела, микроструктурные изменения при неравновесном компактировании и детонационном напылении заключаются в изменении размера частиц или зерен, а также взаимного распределения фаз. Изменение взаимного распределения фаз происходит при плавлении одной из фаз.

2. Показано, что электроискровое спекание механически обработанной смеси порошков *Ag-Fe* при 600 °С сопровождается плавлением серебра только на контактах между порошковыми агрегатами. В условиях спекания, соответствующих малой доле образующегося расплава, удастся получить нанокompозит, селективным растворением железа из которого можно получить компактное нанопористое серебро – перспективный материал для мембран.

3. В композитах (4,5-14об.%)*TiB₂-Cu*, спеченных методом электроискрового спекания из композиционных порошков в условиях, исключающих образование расплава, достигнуто увеличение предела текучести до 200–290 МПа, что в 2–3 раза превосходит предел текучести меди, при сохранении электропроводности на уровне 77–84 % от электропроводности меди, что является перспективным для электротехнических применений. Показано, что при детонационном напылении порошков *TiB₂-Cu*, равномерное распределение частиц *TiB₂* в покрытиях сохраняется при напылении в холодных режимах и умеренных скоростях частиц.

4. Найдены условия, при которых происходит диспергирование серебра при детонационном напылении композиционного порошка *TiO₂-2,5об.%Ag* с образованием наноразмерных частиц в покрытиях.

ГЛАВА 6

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

**6.1 Оптимизация условий нанесения детонационных покрытий для предотвращения
нежелательных химических реакций**

Исследования процессов детонационного напыления различных материалов указывают на высокую химическую активность продуктов детонации по отношению к напыляемым материалам. Азот или воздух, используемые в качестве газов-носителей, нагреваются в ходе процесса детонационного напыления, и их присутствие в среде напыления может вызывать образование оксидных и нитридных фаз. Для многих материалов – металлов и композитов с металлической матрицей – образование оксидных и нитридных включений может оказаться негативным, так как приведет к потере электропроводности и появлению пористости в областях образования включений. Окислением объясняются потери углерода при напылении твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама WC и появлением в покрытиях фазы W_2C , приводящей к снижению твердости и износостойкости. В условиях неполного сгорания топлива при детонационном напылении может происходить науглероживание материала покрытий.

Результаты исследований физико-химических процессов в материалах при детонационном напылении, полученные в настоящей работе, представляют практический интерес и используются в ООО «НПО Спецпокрытие», Самара (<http://www.specpok.ru>) и ООО «ИВК Эталон», Москва (<http://ivketalon.ru>) при выборе условий нанесения детонационных покрытий с широким спектром назначения.

ООО «НПО Спецпокрытие» организовано на базе лаборатории «Перспективных взрывных технологий» Самарского государственного технического университета и занимается разработкой технологий нанесения защитных покрытий и упрочнения поверхности, восстановления изношенных деталей, а также создания функциональных покрытий широкого спектра назначения. ООО «ИВК Эталон» занимается разработкой технологий, изготовлением оборудования и нанесением защитных покрытий различными методами.

Основными задачами, решаемыми ООО «НПО Спецпокрытие» и ООО «ИВК Эталон», являются восстановление и упрочнение деталей, узлов и механизмов, подверженных абразивному и коррозионному износу (шеек коленчатых валов, посадочных мест под подшипники, корпусов и штоков гидроцилиндров, рабочих колес, лопаток, корпусов насосов, подшипников скольжения, внутренних и наружных поверхностей резервуаров и реакторов, деталей автоматических коробок передач). Поскольку для создания износостойких покрытий

используются составы, содержащие карбидные фазы и металлические связки – материалы, подвергающиеся окислению при повышенных температурах, необходимо проводить напыление в таких условиях, которые позволяют предотвратить окисление и деградацию свойств получаемых покрытий. Данные, полученные в диссертационной работе, позволяют целенаправленно выбирать режимы напыления, обеспечивающие предотвращение нежелательных химических превращений при напылении металлокерамических покрытий.

Акты об использовании результатов исследований в производственной деятельности ООО «НПО Спецпокрытие» и ООО «ИВК Эталон» представлены в Приложении А и Приложении Б, соответственно.

6.2 Антибактериальные свойства композитов TiO_2 -Ag. Способ повышения качества хирургической нити

Для исследования антибактериальных свойств материалов TiO_2 -Ag проведены испытания препаратов, полученных на основе порошков с различными концентрациями серебра, для решения задач ветеринарии. В порошковых материалах TiO_2 -Ag субмикронные и наночастицы серебра стабилизированы матрицей из диоксида титана, которая обеспечивает равномерное распределение частиц, что делает препарат нетоксичным.

С использованием композиционного порошка готовили суспензии для нанесения композиции на хирургическую нить и для приготовления препарата для введения в организм животных. На рисунка 6.1 показаны волокна исходной нити и волокна с нанесенными частицами композиционного порошка TiO_2 -2,5об.%Ag. Микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа *Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope* (Япония).

Было установлено, что хирургическая нить длительно сохраняет антибактериальные свойства, что снижает развитие послеоперационного воспаления. Использование нити с нанесенной композицией TiO_2 -Ag улучшает качество соединяемой поверхности в шве. Способ повышения качества хирургической нити был запатентованы при участии автора диссертационной работы [475]. Было показано, что антибактериальные свойства композиций TiO_2 -Ag позволяют использовать их для приготовления препарата для лечения коров с субклиническим маститом [476].

Объем исследований физико-химического поведения диоксида титана и материалов TiO_2 -Ag при высокотемпературном напылении и свойств соответствующих покрытий, проводимых в России в настоящее время, меньше объема подобных исследований за рубежом. Это можно объяснить ограниченным количеством установок для высокотемпературного напыления в России. В этой связи результаты исследований особенностей

структурообразования покрытий, полученных из порошков TiO_2-Ag методом детонационного напыления, характеризуются уникальностью и представляют практический интерес. Покрытия на основе диоксида титана уже разрабатываются рядом компаний. Так, в республике Беларусь ООО «Элком» [477] занимается вакуумно-плазменным нанесением покрытий из диоксида титана для создания фотокатализаторов, фильтров промышленных выбросов, фильтров для объектов животноводства и самоочищающихся поверхностей. В России созданием высокотехнологичных продуктов в области очистки и обеззараживания воздуха занимается группа компаний «ТИОН» [478].

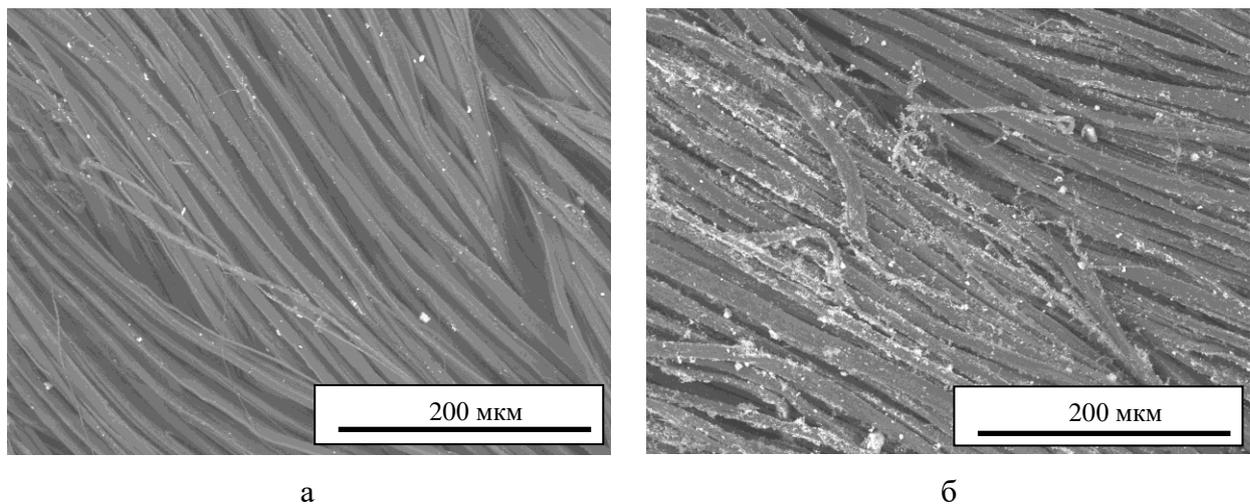


Рисунок 6.1 – Волокна исходной хирургической нити (а) и волокна с нанесенными частицами композиционного порошка $TiO_2-2,5\text{об.}\% Ag$ (б), нанесение частиц композиции на волокна произведено из суспензии [475]

Антибактериальные свойства композиций TiO_2-Ag указывают на то, что детонационные покрытия TiO_2-Ag могут использоваться для создания антибактериальных поверхностей. Покрытия могут быть использованы при создании современных кондиционеров, в которых поверхность теплообмена будет защищена от образования бактериальных пленок. Работа таких кондиционеров будет препятствовать накоплению и распространению болезнетворных микробов в жилых и производственных помещениях и на транспорте. Получение многофазных покрытий на основе оксидов титана позволит расширить спектр материалов, используемых при создании антибактериальных поверхностей.

6.3 Композиционные материалы TiB_2-Cu для электротехнических применений

К материалам электродов для контактной сварки предъявляются следующие требования: повышенные твердость и прочность, высокие жаростойкость и жаропрочность, высокие тепло- и электропроводность, высокие электроэрозионная стойкость и износостойкость [288, 479]. Согласно данным компании ООО «Диском-Сварка» [480], основным направлением деятельности которой является производство сварочного инструмента из дисперсно-упрочненных композиционных материалов, электроды на основе дисперсно-упрочненной меди, полученные методом порошковой металлургии, оказываются более стойкими в условиях контактной сварки по сравнению с электродами из традиционно применяемых литых бронз. При производстве дисперсно-упрочненных композиций используется метод механического легирования в атриторах.

Разработанный в данной работе способ получения композитов TiB_2-Cu , характеризующихся повышенными значениями твердости при сохранении высокой электропроводности (на уровне 80–85 % электропроводности меди), основанный на проведении реакции синтеза диборида титана *in situ* в присутствии ограниченного количества медной матрицы с последующим добавлением медного порошка к продукту синтеза и электроискровом спекании композиций, может быть использован при разработке электродных материалов для контактной сварки.

Как было показано в наших ранних работах [183, 481], дисперсные включения диборида титана в медной матрице способствуют повышению электроэрозионной стойкости материала по сравнению с металлической медью в условиях сильноточного дугового разряда. Компактные материалы были получены методом взрывного компактирования. С технологической точки зрения электроискровое спекание порошков является более простой альтернативой взрывному компактированию для получения компактных беспористых материалов TiB_2-Cu .

6.4 Керамические композиты на основе карбида бора с повышенной трещиностойкостью

Результаты исследований реакционного электроискрового спекания композитов B_4C-TiB_2 представляют практический интерес для создания композитов с повышенной трещиностойкостью для применения в качестве бронекерамики. Материалы на основе карбида бора характеризуются меньшим удельным весом по сравнению с материалами на основе оксида алюминия, что важно для снижения веса бронекерамических защитных элементов [482].

Основными механизмами повышения трещиностойкости в композиционной керамике является отклонение трещин на границах раздела фаз и перекрытие трещин [483].

Керамические композиты, состав которых соответствует эвтектике в данной системе, характеризуются наиболее низкими температурами появления жидкой фазы и наиболее низкими значениями твердости по сравнению с композитами составов, не соответствующих эвтектике [255]. В то же время, как было отмечено в главе 3, в таких композитах удастся достичь более высоких значений трещиностойкости. Спекание порошковых смесей, состоящих из частиц карбида бора и диборида титана представляет альтернативу более сложным и дорогостоящим технологическим операциям по получению композитов посредством лазерной обработки [484]. Реакционное спекание композитов, исследованное в настоящей работе, предоставляет дополнительные возможности дизайна микроструктуры спеченных композитов при использовании различных уровней перемешивания реагентов, а, следовательно, и достижения различных сочетаний твердости и трещиностойкости. Реакционным электроискровым спеканием механически активированных смесей реагентов могут быть получены композиты на основе карбида кремния. Промышленные установки электроискрового спекания [485-486] позволяют получать керамические элементы для дальнейшего конструирования защитных панелей и блоков.

6.5 Применение полученных результатов в учебном процессе

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете при реализации образовательных программ в области материаловедения (курсы «Технологические процессы производства изделий из материалов и наноматериалов», «Технология производства композиционных и порошковых материалов», «Функциональные нанокomпозиционные материалы и покрытия», «Износостойкие материалы и покрытия», «Высокоэнергетические процессы в технологии наноматериалов»).

Акт об использовании результатов диссертационной работы в учебном процессе представлен в Приложении В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы были исследованы закономерности формирования фазового состава и структуры композиционных материалов и покрытий, получаемых в неравновесных условиях из порошков (при компактировании методами электроискрового спекания, горячего прессования с индукционным нагревом и детонационного напыления) и при обработке макрообъектов (лент аморфных сплавов) единичными импульсами электрического тока от разряда конденсатора. Импульсный характер процессов и кратковременные воздействия позволяют не только сохранять метастабильные состояния исходного материала (наноразмерные кристаллиты матрицы и включений, металлические сплавы с аморфной структурой), но и создавать метастабильные состояния непосредственно в ходе процессов компактирования и синтеза материалов данными методами. На примере ряда систем было исследовано влияние условий электроискрового спекания и параметров детонационного напыления на фазовый состав и структуру получаемых компактных материалов и покрытий.

Особое внимание в работе было уделено подготовке порошковых смесей и исследованию различий в поведении порошковых смесей одинакового состава, но различного строения в условиях электроискрового спекания и детонационного напыления. Использование композиционных агрегатов, полученных при помощи механической обработки порошковых смесей в высокоэнергетических мельницах, позволяет предотвратить нежелательные реакции между напыляемым материалом и компонентами газовой атмосферы при детонационном напылении благодаря защитному действию одного из компонентов (матрицы композита). Для электроискрового спекания ключевыми факторами структурообразования компактного материала являются морфология и состояние поверхности порошковых агрегатов.

Проведены модельные исследования физико-химических процессов и морфологических изменений в масштабе отдельных частиц при электроискровом спекании. Рассмотрены пути эволюции структуры композиционных материалов, образующихся в результате химических реакций, и в системах при отсутствии межфазного взаимодействия между компонентами вплоть до плавления одной из фаз.

Использованный в работе подход к исследованию процессов детонационного напыления основан на тщательном изучении образования новых фаз в покрытиях. Особенностью данной работы является «химический» подход к анализу процессов детонационного напыления. Показательными являются результаты, указывающие на существенное влияние даже небольших изменений количества взрывчатого вещества и соотношения окислитель/топливо на фазовый состав покрытий.

Методами электроискрового спекания и детонационного напыления были получены материалы с перспективными для практического применения свойствами.

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

1. Впервые на основании данных рентгеновской дифрактометрии показана возможность уменьшения среднего размера кристаллитов в компактах, полученных электроискровым спеканием, относительно порошкового состояния материала на примере образования пористых компактов из порошка меди. Уменьшение размера кристаллитов обусловлено локальным плавлением областей материала и быстрым охлаждением, а также образованием нанокристаллитов меди при восстановлении оксида, присутствующего на поверхности частиц исходного порошка, в условиях контакта спекаемого материала с графитовой фольгой.

2. Исследования межчастичного пространства в компактах в процессе электроискрового спекания при помощи метода *in situ* атомно-эмиссионной спектроскопии указывают на отсутствие переходов вещества в плазменное состояние.

3. Показано, что в условиях, обычно используемых для компактирования металлических порошков методом электроискрового спекания, удаление оксидных пленок с поверхности частиц не связано с действием электрического тока, а происходит за счет восстановления оксидов углеродом при контакте спекаемого материала с графитовой фольгой или элементами графитовой оснастки.

4. На примере электроискрового спекания смесей порошков железа и алюминия показано, что морфологические изменения, наблюдаемые в смесях порошков химически реагирующих металлов при отсутствии локального плавления межчастичных контактов, необходимо интерпретировать с учетом особенностей пространственного развития химических реакций в смеси, наблюдаемых без приложения электрического тока.

5. Показано, что при электроискровом спекании композиционных порошков, полученных механической обработкой компонентов в планетарной шаровой мельнице и представляющих собой агрегаты неправильной формы, плавление материала (на примере системы *Fe-Ag*) и локальные химические реакции (на примере системы *Ti₃SiC₂-Cu*) происходят по границам агрегатов.

6. На примере получения композитов *B₄C-TiB₂* синтезом карбида бора и диборида титана в смеси реагентов *Ti-B-C* при электроискровом спекании, показано, что распределение реагента (титана), входящего в состав фазы с более высокой температурой плавления (*TiB₂*), в порошковой смеси является ключевым фактором устранения пористости спеченных материалов. Равномерное распределение титана в смеси реагентов достигается посредством

механической обработки порошков в мельнице. Трещиностойкость композитов B_4C-TiB_2 , полученных в работе, составляет $5,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, что значительно превышает трещиностойкость монофазного карбида бора ($2,9-3,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$).

7. Проведен сравнительный анализ структуры материалов, полученных реакционным электроискровым спеканием механически обработанной смеси и спеканием продукта теплового взрыва этой же смеси на примере синтеза борида никеля Ni_3B из элементов. Показано, что при близком фазовом составе материал, полученный реакционным спеканием, имеет более дефектную структуру и меньший размер зерен по сравнению с материалом, полученным спеканием продукта теплового взрыва.

8. Показано, что фазовый состав детонационных покрытий может быть существенно изменен относительно фазового состава исходных порошков за счет осуществления химических реакций в современных установках напыления: реакций с газообразными продуктами детонации и аморфным углеродом (при неполном сгорании топлива) и реакций с газом-носителем. Установлено, что фазовый состав и структура покрытий зависят от соотношения O_2/C_2H_2 , объема взрывчатой смеси и природы газа-носителя. Показано, что метастабильные фазы в детонационных покрытиях могут быть продуктами химических взаимодействий напыляемого материала с компонентами атмосферы напыления.

9. Установлено, что в случае взаимодействия напыляемых материалов с газообразными компонентами атмосферы напыления характерными структурными элементами детонационных покрытий являются чередующиеся слои, различающиеся по составу. Установлено, что процессы фазо- и структурообразования в покрытиях, полученных при напылении смеси порошков, отличаются от наблюдаемых при напылении композиционного порошка, полученного механической обработкой компонентов в планетарной шаровой мельнице.

10. Определены условия компактирования, позволяющие получить беспористый материал и сохранить аморфную структуру включений металлического стекла в матрице. Горячим прессованием с использованием индукционного нагрева получен композит $Al520.0-Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$, предел текучести которого составляет 580 МПа, что в 3 раза превышает предел текучести матричного сплава $Al520.0$, и композит $AZ91-15\text{об.}\%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$, предел текучести которого составляет 330 МПа, что в 2,4 раза превышает предел текучести матричного сплава $AZ91$. Композиты сохраняют существенную пластичность: деформация при разрушении составляет 14 % для $Al520.0-Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ и 11 % для $AZ91-15\text{об.}\%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$.

11. На модельных системах – аморфных сплавах $Ti_{33}Cu_{67}$ и $Fe_{83}B_{17}$ – показано, что аморфная структура сплавов может быть сохранена (полностью или частично) или

преобразована в кристаллические фазы, в том числе метастабильные, путем гибкого изменения условий воздействия при обработке лент сплавов импульсным электрическим током.

12. В композитах (4,5–14об.%) TiB_2-Cu , спеченных методом электроискрового спекания из композиционных порошков в условиях, исключающих образование расплава, достигнуто увеличение предела текучести до 200–290 МПа, что в 2–3 раза превосходит предел текучести меди, при сохранении электропроводности на уровне 77–84 % от электропроводности меди, что является перспективным для электротехнических применений.

13. Показано, что в композиционных системах, характеризующихся отсутствием химического взаимодействия на границе раздела при повышении температуры вплоть до появления жидкой фазы, микроструктурные изменения при неравновесном компактировании порошков и детонационном напылении заключаются в изменении размера частиц или зерен, а также взаимного распределения фаз. Изменение взаимного распределения фаз происходит при плавлении одной из фаз. Показано, что при детонационном напылении порошков TiB_2-Cu равномерное распределение частиц TiB_2 в покрытиях сохраняется при напылении в холодных режимах и умеренных скоростях частиц. Найдены условия, при которых происходит диспергирование серебра при детонационном напылении композиционного порошка TiO_2-Ag с образованием наноразмерных частиц в покрытиях. Антибактериальные свойства покрытий TiO_2-Ag при отсутствии токсичности показаны на примере их использования в ветеринарии.

14. Результаты исследований закономерностей реакционного поведения материалов при детонационном напылении используются в ООО «НПО Спецпокрытие» и ООО «ИВК Эталон» при оптимизации условий получения покрытий из широкого спектра материалов. Результаты, полученные в диссертационной работе, используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете при реализации образовательных программ в области материаловедения.

Перспективы дальнейшего развития темы

Исследования поведения материалов в условиях спекания и обработки импульсным электрическим током, выполненные в рамках данной диссертационной работы, находятся в русле работ, активно проводимых в настоящее время в России и за рубежом. Индикаторами повышенного интереса к методам спекания электрическим током для получения металлических, керамических и композиционных материалов в России являются публикации последних лет [64–65, 191, 487–490], диссертационные работы [190, 192, 279, 491–492] и специализированные конференции, посвященные данной тематике. НИЯУ МИФИ ежегодно с 2012 г. проводит Международный семинар «Перспективные технологии консолидации

материалов с применением электромагнитных полей» [493] (работы автора данной диссертационной работы неоднократно представлялись на данном семинаре [494–495]).

Необходимость продолжения научно-исследовательских работ по тематике электроискрового спекания и синтеза материалов данным методом в России подтверждается решением научно-технической конференции «Современные электроимпульсные методы и технологии консолидации композиционных материалов: проблемы и перспективы», которая проходила в ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва 12 октября 2016 г. [496]. На конференции были отмечены:

1) тенденция развития современных электроимпульсных методов и технологий консолидации при создании новых композиционных материалов для военной и гражданской отраслей промышленности;

2) необходимость комплексного подхода к разработке перспективных композиционных материалов с точки зрения перехода от изучения «состав-структура-свойство» к оценке работоспособности материала в составе конструкции;

3) актуальность проведения широкого фронта научно-исследовательских работ, направленных на создание задела в области разработки технологий получения новых композиционных материалов с применением электроимпульсных методов (изучение механизмов консолидации при получении композиционных материалов методом электроискрового спекания, исследование возможностей соединения материалов при помощи обработки импульсным электрическим током).

Международные конференции по материаловедению в последние годы практикуют организацию отдельных секций (симпозиумов), посвященных методам спекания материалов при помощи электрического тока. В качестве примера можно привести конференцию *Materials Science & Technology* [497] (автором данной диссертационной работы в 2016 г. был представлен приглашенный доклад в секции *Sintering and Related Powder Processing Science & Technologies, Field-assisted sintering* [498]). Каждый год в Японии проходит *Spark Plasma Sintering-SPS Forum* [499] (в 2014 г. на форуме были представлены доклады с участием автора данной диссертационной работы [500–501]).

Среди методов спекания, использующих действие электрического тока, электроискровое спекание является наиболее распространенным благодаря простоте работы на современных установках, низкому электрическому напряжению, позволяющему проводить эксперименты без специальной подготовки персонала, спеканию в вакууме под давлением и возможностям эффективной консолидации широкого спектра материалов. Экспоненциальный рост числа публикаций, рассматривающих применение метода электроискрового спекания, указывает на широкие возможности метода. Наряду с активно продолжающимися работами по

электроискровому спеканию среди последних тенденций в области разработки методов получения композиционных материалов с помощью спекания электрическим током следует отметить поиск технических решений для быстрого проведения спекания в промышленных условиях и снижения стоимости оборудования и энергозатрат. Предлагается использовать индукционный нагрев материалов в пресс-форме [71] или спекание однократным импульсом тока высокой плотности ($5000\text{--}6000 \text{ кА}\cdot\text{см}^{-2}$) при низком напряжении [502]. В последнем случае спекание проводится на воздухе и не требует вакуумной камеры или защитной атмосферы. Использование низких напряжений придает данному методу сходство с электроискровым спеканием в его стандартном исполнении. Отличие заключается в величине плотности тока (раздел 1.1), количестве импульсов и общей длительности процесса: в случае электроискрового спекания используются многократные импульсы, а спекание обычно требует нескольких минут или нескольких десятков минут, в то время как в методе, предложенном авторами работы [502], используется однократный импульс, а длительность спекания составляет менее 1 с.

В последние годы опубликованы результаты исследований зарубежных авторов, посвященные соединению макрообъектов при помощи электроискрового спекания [503–506]. Пропускание электрического тока через границу раздела разнородных материалов в камере установки электроискрового спекания предоставляет широкие возможности для модифицирования структуры и химического состава прилегающих слоев. Возрастает интерес к обработке материалов в условиях действия импульсного электрического тока и высоких скоростей нагрева, при этом консолидация может не происходить [507] или приводить к образованию пористого материала [239–240, 508–510]. Проводятся исследования возможностей и преимуществ проведения процессов получения материалов в условиях обработки порошков в установках электроискрового спекания при температурах плавления материалов (для синтеза эвтектических структур) [511–512].

Необходимы дальнейшие исследования физико-химических процессов, происходящих в порошковых материалах, пористых заготовках и беспористых компактах при воздействии на них импульсного электрического тока, а также создание задела для новых практических приложений метода электроискрового спекания. Акценты в будущих исследованиях процессов электроискрового спекания необходимо сделать на 1) выявлении механизмов, ответственных за формирование структуры материала, при консолидации тугоплавких материалов, перспективных для применения в высокотемпературных процессах и технологиях; 2) новых применениях метода и соответствующего оборудования (для соединения материалов, в том числе разнородных, и обработки порошковых материалов для придания им желаемых характеристик – фазового состава, морфологии и размера частиц).

Детонационное напыление, сопровождающееся химическими реакциями, является методом получения покрытий, структура и фазовый состав которых может варьироваться в широких пределах, при этом могут быть получены слоистые структуры, не достижимые другими методами. В будущих исследованиях целесообразно применять метод детонационного напыления для получения керамических композитов слоистого строения с использованием химических реакций, происходящих *in situ* при напылении. Такие материалы представляют интерес для разработки керамики с повышенной трещиностойкостью. Важными представляются дальнейшие исследования тонкой структуры детонационных покрытий методом просвечивающей электронной микроскопии для получения более детальной информации о составе и особенностях кристаллической структуры фаз, образующихся *in situ* в процессе напыления, что является существенным для прогнозирования свойств функциональных покрытий.

Фазовые превращения в металлах, системах металл-углерод, системе *Ti-Al*, композитах, содержащих *МАХ*-фазы, и оксидных материалах в неравновесных условиях представляют научный и практический интерес для широкой аудитории материаловедов, работающих в области получения и свойств защитных покрытий, материалов с каталитическими свойствами, электропроводящих упрочненных композиций, а также для специалистов в области химии неравновесных и быстропротекающих процессов. Поэтому с использованием результатов данной работы исследования поведения данных материалов в неравновесных условиях могут быть продолжены и в смежных научных областях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *German, R. M. Sintering theory and practice / R. M. German. – John Wiley & Sons, Inc., 1996. – 568 p.*
2. *German, R. M. Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing / R. M. German. – USA, Metal Powder Industries Federation, 2005. – 528 p.*
3. Алымов, М. И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов // М. И. Алымов. – М.: Наука, 2007. – 169 с.
4. Ильющенко, А. Ф. Порошковая металлургия – эффективный метод решения стратегических задач развития промышленности / А. Ф. Ильющенко // Порошковая металлургия. Республиканский межведомственный сборник научных трудов. – Вып. 36, Минск: «Беларуская навука», 2013. – С.7–26.
5. *Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications / Ed. I. Chang, Y. Zhao // Woodhead Publishing Ltd., 2013. – 624 p.*
6. *Viswanathan, V. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques / V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, S. Seal // Mater. Sci. Eng. R. – 2006. – V.54. – P.121–285.*
7. Райченко, А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока / А. И. Райченко. – М.: «Металлургия», 1987. – 128 с.
8. Белявин, К. Е. Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов / К. Е. Белявин, В. В. Мазюк, Д. В. Минько, В. К. Шелег. – Минск: ООО «Ремико», 1997. – 180 с.
9. *Olevsky, E. A. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials / E. A. Olevsky, L. Froyen // Scripta Mater. – 2006. – V.55. – P.1175–1178.*
10. *Olevsky, E. A. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates / E.A.Olevsky, S.Kandukuri, L.Froyen // J. Appl. Phys. – 2007. – V.102. – P. 114913 (12 p.).*
11. *Olevsky, E. A. Impact of thermal diffusion on densification during SPS / E. A. Olevsky, L. Froyen // J. Amer. Ceram. Soc. – 2009. – V.92. – P.S122–S132.*
12. *Tokita, M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology / M. Tokita // J. Soc. Powder Technol. Japan. – 1993. – V.30. – P.790–804.*
13. *Omori, M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) / M. Omori // Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – V.287. – P.183–188.*
14. *Groza, J. R. Sintering activation by external electrical field / J. R. Groza, A. Zavaliangos // Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – V.287. – P.171–177.*

15. Groza, J. R. *Nanostructured bulk solids by field activated sintering* / J. R. Groza, A. Zavaliangos // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2003. – V.5. – P.24–33.
16. Munir, Z. A. *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method* / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // *J. Mater. Sci.* – 2006. – V.41. – P.763–777.
17. Garay, J. E. *Current-activated, pressure-assisted densification of materials* / J. E. Garay // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2010. – V.40. – P.445–468.
18. Munir, Z. A. *Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process* / Z. A. Munir, D. Quach, M. Ohyanagi // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2011. – V.94. – P.1–19.
19. Tokita, M. *Spark Plasma Sintering (SPS) method, systems and applications* / M. Tokita // In: S. Somiya (Ed.), *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties*, 2nd edition, Academic Press, 2013. – P.1149–1178.
20. Nikolaev, Y. A. *Gas detonation and its application in engineering and technologies (Review)* / Y. A. Nikolaev, A. A. Vasiliev, V. Yu. Ulianitsky // *Comb. Expl. Shock Waves.* – 2003. – V.39. – P.382–410.
21. Ulianitsky, V. *Computer-controlled detonation spraying: from process fundamentals toward advanced applications* / V. Ulianitsky, A. Shtertser, S. Zlobin, I. Smurov // *J. Thermal Spray Technol.* – 2011. – V.20. – P.791–801.
22. Munir, Z. A. *Synthesis and densification of nanomaterials by mechanical and field activation* / Z. A. Munir // *J. Mater. Synth. Proc.* – 2000. – V.8. – P.189–196.
23. Anselmi-Tamburini, U. *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. II. Modeling of current and temperature distributions* / U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, Z. A. Munir // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2005. – V.394. – P.139–148.
24. Anselmi-Tamburini, U. *Fundamental investigations on the spark-plasma sintering/synthesis process. III. Current effect on reactivity* / U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2005. – V.407. – P.24–30.
25. Orrù, R. *Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering* / R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao // *Mater. Sci. Eng. R.* – 2009. – V.63. – P.127–287.
26. Guillon, O. *Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: mechanisms, materials, and technology developments* / O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann // *Adv. Eng. Mater.* – 2014. – V.16. – P.830–849.

27. Yu, P. *Fabrication and mechanical properties of Ni-Nb metallic glass particle-reinforced Al-based metal matrix composite* / P. Yu, K. B. Kim, J. Das, F. Baier, W. Xu, J. Eckert // *Scripta Mater.* – 2006. – V.54. – P.1445–1450.
28. Samanta, A. *Development of amorphous phase dispersed Al-rich composites by rolling of mechanically alloyed amorphous Al-Ni-Ti powders with pure Al* / A. Samanta, H. J. Fecht, I. Manna, P. P. Chattopadhyay // *Mater. Chem. Phys.* – 2007. – V.104. – P.434–438.
29. Yu, P. *Interfacial reaction during the fabrication of Ni₆₀Nb₄₀ metallic glass particles-reinforced Al based MMCs* / P. Yu, L. C. Zhang, W. Y. Zhang, J. Das, K. B. Kim, J. Eckert // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. – V.444. – P.206–213.
30. Yu, P. *Effect of high pressure during the fabrication on the thermal and mechanical properties of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ particle-reinforced Al-based metal matrix composites* / P. Yu, S. Venkataraman, J. Das, L. C. Zhang, W. Zhang, J. Eckert // *J. Mater. Res.* – 2007. – V.22. – P.1168–1173.
31. Scudino, S. *Production and mechanical properties of metallic glass-reinforced Al-based metal matrix composites* / S. Scudino, K. B. Surreddi, S. Sager, M. Sakaliyska, J. S. Kim, W. Löser, J. Eckert // *J. Mater. Sci.* – 2008. – V.43. – P.4518–4526.
32. Scudino, S. *Mechanical properties of Al-based metal matrix composites reinforced with Zr-based glassy particles produced by powder metallurgy* / S. Scudino, G. Liu, K. G. Prashanth, B. Bartusch, K. B. Surreddi, B. S. Murty, J. Eckert // *Acta Mater.* – 2009. – V.57. – P.2029–2039.
33. Зверев, А. И. Детонационное напыление покрытий / А. И. Зверев, С. Ю. Шаривкер, Е. А. Астахов // Ленинград: Судостроение, 1979. – 232 с.
34. Kharlamov, Y. A. *Detonation spraying of protective coatings* / Y. A. Kharlamov // *Mater. Sci. Eng.* – 1987. – V.93. – P.1–37.
35. Бартнев, С. С. Детонационные покрытия в машиностроении / С. С. Бартнев, Ю. П. Федько, А. И. Григоров // Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1982. – 215 с.
36. Бланк, Е. Д. Разработка и исследование детонационных покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами: дис. ... канд. техн. наук: 05.03.06 / Бланк, Евгений Давыдович. – Санкт-Петербург, 2003. – 133 с.
37. Eskov, A.V. *Automated experimental complex for research and control of detonation stream at particle spraying* / A.V. Eskov, V.I. Yakovlev // *Bull. Tomsk Polytechnic Univ.* – 2007. – V.311. – P.120–124.
38. Ситников, А. А. Определение скорости и температуры частиц алюмоматричного композиционного материала в двухфазном детонационно-газовом потоке / А. А.

- Ситников, А. В. Собачкин, В. И. Яковлев, М. В. Логинова, Н. А. Макарова, А. П. Свиридов // *Ползуновский Вестник*. – 2014. – № 4. – Т.2. – С.207–210.
39. Максименко, Е. В. Нанесение порошковых покрытий детонационным методом / Е. В. Максименко, Е. В. Муравлев, И. В. Казанцев, И. Р. Ахмадеев, С. Г. Ильясов // *Ползуновский Вестник*. – 2007. – № 3. – С.64–67.
40. Гусев, А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / А. И. Гусев // *Успехи физ. наук*. – 1998. – Т.168. – С.55–83.
41. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. – 224 с.
42. Groza, J. R. *Nanocrystalline powder consolidation methods* / J. R. Groza // In: C. C. Koch (Ed.) *Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Applications: 2nd Edition*, 2007. – P.173–234.
43. Carton, E. P. *Shock wave fabricated ceramic-metal nozzles* / E. P. Carton, M. Stuivinga, H. Kezers, H. Verbeek, P. J. Van Der Put // *Appl. Comp. Mater.* – 1999. – V.6. – P.139–165.
44. Мали, В. И. Структура и свойства взрывных компактов медь-молибден / В. И. Мали, Т. С. Тесленко // *Физика горения и взрыва*. – 2002. – Т.38. – №4. – С.106–111.
45. Zhang, D. L. *Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling* / D. L. Zhang // *Prog. Mater. Sci.* – 2004. – V.49. – P.537–560.
46. Levashov, E. A. *Specific features of structure formation of synthetic hard tool materials in the SHS compacting process* / E. A. Levashov, Yu. V. Bogatov, A. S. Rogachev, A. N. Pityulin, I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov // *J. Eng. Phys. Thermophys.* – 1992. – V.63. – P.1091–1105.
47. Levashov, E. A. *Structure and properties of precipitation-hardening ceramic Ti-Zr-C and Ti-Ta-C materials* / E. A. Levashov, V. V. Kurbatkina, A. A. Zaitsev, S. I. Rupasov, E. I. Patsera, A. A. Chernyshev, Ya. V. Zubavichus, A. A. Veligzhanin // *The Phys. Metals Metallography*. – 2010. – V.109. – P.95–105.
48. Greil, P. *Advanced engineering ceramics* / P. Greil // *Adv. Mater.* – 2002. – V.14. – P.709–716.
49. Mukhopadhyay, A. *Consolidation–microstructure–property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: a review* / A. Mukhopadhyay, B. Basu // *Int. Mater. Rev.* – 2007. – V.52. – P.257–288.
50. Palmero, P. *Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods* / P. Palmero // *Nanomaterials* – 2015. – V.5. – P.656–696.
51. Jiang, D. *Spark Plasma Sintering of an infrared-transparent Y₂O₃–MgO nanocomposite* / D. Jiang, A. K. Mukherjee // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2010. – V.93. – P.769–773.

52. Jiang, D. *The influence of oxygen vacancy on the optical transmission of an yttria–magnesia nanocomposite* / D. Jiang, A. K. Mukherjee // *Scripta Mater.* – 2011. – V.64. – P.1095–1097.
53. Scheele, M. *Thermoelectric properties of lead chalcogenide core–shell nanostructures* / M. Scheele, N. Oeschler, I. Veremchuk, S. Peters, A. Littig, A. Kornowski, C. Klinke, H. Weller // *ACS Nano.* – 2011. – V.5. – P.8541–8551.
54. Mukherjee, A.K. *An examination of the constitutive equation for elevated temperature plasticity* / A. K. Mukherjee // *Mater. Sci. Eng. A* – 2002. – V.322. – P.1–22.
55. Dudina, D.V. *Superplasticity: Where the deformation mechanism is also an industry* / D. V. Dudina, R. S. Mishra, A. K. Mukherjee // *In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, S. Hashmi (Ed.), Oxford, Elsevier, 2016. – P.1–8.
56. Истомин, С. В. Самые знаменитые изобретатели России // С. В. Истомин – М.: Вече, 2000. – 469 с.
57. Taylor, G. F. *Apparatus for making hard metal compositions* / G. F. Taylor // *US Patent* 1896854, 1933.
58. Lenel, F. V. *Resistance sintering under pressure* / F. V. Lenel // *JOM Trans. AIME.* – 1955. – V.203. – P.158–167.
59. Greenspan, J. *Impulse resistance sintering of tungsten* / J. Greenspan // *Technical Report, Army Materials and Mechanics Research Center*, 1976. – 10 p.
60. Montes, J. M. *Consolidation by electrical resistance sintering of Ti powder* / J. M. Montes, J. A. Rodríguez, F. G. Cuevas, J. Cintas // *J. Mater. Sci.* – 2011. – V.46. – P.5197–5207.
61. Скоров, Д. М. Способ изготовления изделий из электропроводных порошковых материалов / Д. М. Скоров, С. А. Баланкин, С. С. Башлыков, Е.А. Данилкин // *Авт. Свид.* 760570 СССР, 1975.
62. Grigor'ev, E. G. *Kinetics of the consolidation processes in dispersed materials under electric-pulse effect* / E. G. Grigor'ev // *Bull. Russian Acad. Sci.: Physics* – 2008. – V.72. – P.1210–1212.
63. Grigoryev, E. G. *Thermal processes during high voltage electric discharge consolidation of powder materials* / E. G. Grigoryev, E. A. Olevsky // *Scripta Mater.* – 2012. – V.66. – P.662–665.
64. Yurlova, M. S. *Electric pulse consolidation: an alternative to spark plasma sintering* / M. S. Yurlova, V. D. Demenyuk, L. Yu. Lebedeva, D. V. Dudina, E. G. Grigoryev, E. A. Olevsky // *J. Mater. Sci.* – 2014. – V.49. – P.952–985.
65. Olevsky, E. A. *Outside mainstream electronic databases: Review of studies conducted in the USSR and post-soviet countries on electric current-assisted consolidation of powder*

- materials / E. A. Olevsky, E. V. Aleksandrova, A. M. Ilyina, D. V. Dudina, A. N. Novoselov, K. Y. Pelve, E. G. Grigoryev // *Materials*. – 2013. – V.6. – P.4375–4440.
66. Inoue, K. *Electric discharge sintering* / K. Inoue // *US Patent* 3 241 965, 1962.
67. Inoue, K. *Apparatus for electrically sintering discrete bodies* / K. Inoue // *US Patent* 3 250 892, 1966.
68. Crivelli, I. V. *Formatura per Spark Sintering* / I. V. Crivelli, E. Esposito, G. Mele, A. Siniscalchi // *Metallurgia Italiana*. – 1973. – V.65. – P.611–618.
69. Mamedov, V. *Spark plasma sintering as advanced PM sintering method* / V. Mamedov // *Powder Metall.* – 2002. – V.45. – P.322–328.
70. Hermel, W. *Review of induction sintering: fundamentals and applications* / W. Hermel, G. Leitner, R. Krumphold // *Powder Metall.* – 1980. – V.3. – P.130–135.
71. LaLonde, A. D. *Rapid consolidation of powdered materials by induction hot pressing* / A. D. LaLonde, T. Ikeda, G. J. Snyder // *Review Sci. Instr.* – 2011. – V.82. – P.025104 (4 p.).
72. Kim, W. *High-frequency induction heated sintering of high-energy ball milled $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ powders and mechanical properties of the sintered products* / W. Kim, C.-Y. Suh, K.-M. Roh, J.-W. Lim, S. Lee, S.-L. Du, I.-J. Shon // *Ceram. Intl.* – 2013. – V.39. – P.585–591.
73. Cologna, M. *Flash sintering of nanograin zirconia in < 5 s at 850 degrees C* / M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2010. – V.93. – P.3556–3559.
74. Raj, R. *Joule heating during flash-sintering* / R. Raj // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2012. – V.32. – P.2293–2301.
75. Song, X. *Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in Spark Plasma Sintering* / X. Song, X. Liu, J. Zhang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V.89. – P.494–500.
76. Ye, Y. *The influence of premolding load on the electrical behavior in the initial stage of electric current activated sintering of carbonyl iron powders* / Y. Ye, X. Li, K. Hu, Y. Lai, Y. Li // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V.113. – P.214902 (13 p.).
77. Chaim, R. *Liquid film capillary mechanism for densification of ceramic powders during flash sintering* / R. Chaim // *Materials* – 2016. – V.9. – P.280–287.
78. Marder, R. *Plasma in spark plasma sintering of ceramic particle compacts* / R. Marder, C. Estournès, G. Chevallier, R. Chaim // *Scripta Mater.* – 2014. – V.82. – P.57–60.
79. Burenkov, G. L. *Dynamics of interparticle reactions in spherical metal powders during electric sintering* / G. L. Burenkov, A. I. Raichenko, A. M. Suraeva // *Soviet Powder Metall. Metal Ceram.* – 1987. – V.26. – P.709–712.

80. Burenkov, G. L. *Macroscopic mechanism of formation of interparticle contact in electric current sintering of powders* / G. L. Burenkov, A. I. Raichenko, A. M. Suraeva // *Soviet Powder Metall. Metal Ceram.* – 1989. – V.28. – P.186–191.
81. Aman, Y. *Pressure-less spark plasma sintering effect on non-conventional necking process during the initial stage of sintering of copper and alumina* / Y. Aman, V. Garnier, E. Djurado // *J. Mater. Sci.* – 2012. – V.47. – P.766–5773.
82. Zhao, S. *Effects of scale combination and contact condition of raw powders on SPS sintered near-nanocrystalline WC-Co* / S. Zhao, X. Song, J. Zhang, X. Liu // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2008. – V.473. – P.323–329.
83. Frei, J. M. *Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method* / J. M. Frei, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V.101. – P.114914 (8 p.).
84. Liu, W. *In situ joining of dissimilar nanocrystalline materials by spark plasma sintering* / W. Liu, M. Naka // *Scripta Mater.* – 2003. – V.48. – P.1225–1230.
85. Matsubara, T. *Fabrication of TiB₂ reinforced Al₃Ti composite layer on Ti substrate by reactive-pulsed electric current sintering* / T. Matsubara, T. Shibusani, K. Uenishi, K. F. Kobayashi // *Mater. Sci. Eng. A* – 2002. – V.329-331. – P.84–91.
86. Mulukutla, M. *Spark Plasma Sintering for multi-scale surface engineering of materials* / M. Mulukutla, A. Singh, S. Harimkar // *JOM.* – 2010. – V.62. – P.65–71.
87. Yang, J. *Joining of 316L stainless steel by using spark plasma sintering method* / J. Yang, J. Trapp, Q. Guo, B. Kieback // *Mater. & Design.* – 2013. – V.52. – P.179–189.
88. Holland, T. B. *Field assisted sintering of nickel nanoparticles during in situ transmission electron microscopy* / T. B. Holland, A. M. Thron, C. S. Bonifacio, A. K. Mukherjee, K. van Benthem // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V.96. – P.243106 (3 p.).
89. Matsuno, M. *In situ transmission electron microscopic investigations of reduction-oxidation reactions during densification of nickel nanoparticles* / M. Matsuno, C. S. Bonifacio, J. F. Rufner, A. M. Thron, T. B. Holland, A. K. Mukherjee, K. van Benthem // *J. Mater. Res.* – 2012. – V.8. – P.2431–2440.
90. Bonifacio, C. S. *In situ transmission electron microscopy study of dielectric breakdown of surface oxides during electric field-assisted sintering of nickel nanoparticles* / C. S. Bonifacio, J. F. Rufner, T. B. Holland, K. van Benthem // *Appl. Phys Lett.* – 2012. – V.101 – P.093107 (3 p.).
91. Bonifacio, C. S. *Evidence of surface cleaning during electric field assisted sintering* / C. S. Bonifacio, T. B. Holland, K. van Benthem // *Scripta Mater.* – 2013. – V.69. – P.769–772.

92. Collet, R. *Oxide reduction effects in SPS processing of Cu atomized powder containing oxide inclusions* / R. Collet, S. le Gallet, F. Charlot, S. Lay, J.M. Chaix, F. Bernard // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – V.173. – P.498–507.
93. Anisimov, A.G. *Possibility of electric-pulse sintering of powder nanostructural composites* / A. G. Anisimov, V. I. Mali // *Comb. Expl. Shock Waves.* – 2010. – V.46. – P.237–241.
94. Allia, P. *Improved ductility of nanocrystalline $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$ obtained by direct-current joule heating* / P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, F. Vinai // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V.63. – P.2759–2761.
95. Gorria, P. *Magnetic behavior of Fe-Nb and Fe-Zr alloys nanocrystallized by means of flash annealing* / P. Gorria, I. Orue, F. Plazaola, J. M. Barandiaran // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V.73. – P.6600–6602.
96. Allia, P. *Nanostructured materials for soft magnetic applications produced by fast dc Joule heating* / P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, M. Knobel, F. Vinai // *IEEE Trans. Magnetics.* – 1994. – V.30. – P.4797–4799.
97. Takemoto, R. *Effects of passing electric current on the elastic property of amorphous $Cu_{50}Zr_{50}$ and $Cu_{50}Ti_{50}$* / R. Takemoto, M. Nagata, H. Mizubayashi // *Acta Mater.* – 1996. – V.44. – P.2787–2795.
98. Mizubayashi, H. *Crystallization under electropulsing suggesting a resonant collective motion of many atoms and modification of thermodynamic parameters in amorphous alloys* / H. Mizubayashi, N. Kameyama, T. Hao, H. Tanimoto // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V.64. – P.054201 (10 p.).
99. Mizubayashi, H. *Low temperature crystallization of amorphous alloys under electropulsing* / H. Mizubayashi, T. Hao, H. Tanimoto // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V.312-314. – P.581–584.
100. Mizubayashi, H. *Nanocrystalline transformation and inverse transformation in metallic glasses induced by electropulsing* / H. Mizubayashi, T. Takahashi, K. Nakamoto, H. Tanimoto // *Mater. Trans.* – 2007. – V.48. – P.1665–1670.
101. LaGrange, T. *Strongly driven crystallization processes in a metallic glass* / T. LaGrange, D. S. Grummon, B. W. Reed, N. D. Browning, W. E. King, G. H. Campbell // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V.94. – P.184101 (3 p.).
102. Girzhon, V. V. *Effect of pulsed laser heating on the magnetic properties of the amorphous alloy $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$* / V. V. Girzhon, A. V. Smolyakov, N. G. Babich, M. P. Semen'ko // *The Physics of Metals and Metallography.* – 2009. – V.108. – P.125–130.
103. Sun, H. *Microstructural analysis of a laser-processed Zr-based bulk metallic glass* / H. Sun, K. M. Flores // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2010. – V.41. – P.1752–1757.

104. Conrad, H. *Effects of electric current on solid state phase transformations in metals* / H. Conrad // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2000. – V.287. – P.227–237.
105. Knobel, M. *Controlled crystallization of metallic glasses through Joule heating* / M. Knobel, R. Piccin, F. C. S. da Silva, W. J. F. Botta, A. R. Yavari // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2001. – V.664. – P.L 5.3.1–5.3.12.
106. Holland, T. B. *Crystallization of metallic glasses under the influence of high density dc currents* / T. B. Holland, J. F. Löffler, Z. A. Munir // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V.95. – P.2896–2899.
107. Zhang, W. *Evolution of microstructures in materials induced by electropulsing* / W. Zhang, M. L. Sui, Y. Z. Zhou, D. X. Li // *Micron.* – 2003. – V.34. – P.189–198.
108. Cho, J.Y. *Necking mechanisms on porous metallic glass and W compacts using electro-discharge sintering* / J. Y. Cho, G. A. Song, H. S. Choi, Y. H. Kim, T. S. Kim, M. H. Lee, H. S. Lee, H. J. Kim, J. K. Lee, E. Fleury, Y. Seo, K.B. Kim // *J. Alloys Comp.* – 2012. – V.536S. – P.S78–S82.
109. Morsi, K. *Novel current-activated tip-based sintering (CATS): Localization of spark plasma sintering* / K. Morsi, K.S. Moon, S. Kassegne, R. Ugle, E. Villar // *Scripta Mater.* – 2009. – V.60. – P.745–748.
110. Kim, H. C. *Rapid sintering of ultra-fine WC-10 wt% co by high-frequency induction heating* / H. C. Kim, I. J. Shon, Z. A. Munir // *J. Mater. Sci.* – 2005. – V.40. – P.2849–2854.
111. Conta, R. L. *A process for improved induction heating of powder metal compacts* / R. L. Conta // *IEEE Trans. Ind. Appl.* – 1977. – V.IA-13. – P.330–334.
112. Bertolino, N. *Electromigration effects in Al-Au multilayers* / N. Bertolino, J. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir // *Scripta Mater.* – 2001. – V.44. – P.737–742.
113. Garay, J. E. *Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni-Ti system by current effects* / J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir // *Acta Mater.* – 2003. – V.51. – P.4487–4495.
114. Kondo, T. *Enhanced growth of Mo₂C formed in Mo–C diffusion couple by pulsed dc current* / T. Kondo, T. Kuramoto, Y. Kodera, M. Ohyanagi, Z. A. Munir // *J. Japan. Soc. Powder Metall.* – 2008. – V.55. – P.643–650.
115. Garay, J. E. *Electric current enhanced defect mobility in Ni₃Ti intermetallics* / J. E. Garay, S. C. Glade, U. Anselmi-Tamburini, P. Asoka-Kumar, Z. A. Munir // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V.85. – P.573–575.
116. Li, Y. *Electric current on Kirkendall diffusion of Zn/Cu couples* / Y. Li, Y. Yang, X. Feng // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2008. – V.24. – P.410–414.

117. Mackenzie, K. J. D. *Effect of electric fields on solid-state reactions between oxides. Part 1. Reaction between calcium and aluminum oxides* / K. J. D. Mackenzie, R. K. Banerjee, M. R. Kasaai // *J. Mater. Sci.* – 1979. – V.14. – P.333–338.
118. Mackenzie, K.J.D. *Effect of electric fields on solid-state reactions between oxides. Part 2. Interdiffusion studies in polycrystalline calcium and aluminium oxide pellets* / K. J. D. Mackenzie, R. K. Banerjee // *J. Mater. Sci.* – 1979. – V.14. – P.339–344.
119. Korte, C. *Electric field driven solid state reactions — reaction kinetics and the influence of grain boundaries on the interface morphology in the system MgO/MgIn₂O₄/In₂O₃* / C. Korte, B. Franz, D. Hesse // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V.7. – P.413–420.
120. Belousov, V. Ya. *Some relationships governing initiation of self-propagating synthesis in direct electric heating* / V. Ya. Belousov, A. V. Pilipchenko, L. D. Lutsak // *Soviet Powder Metall. Metal Ceram.* – 1988. – V.27. – P.813–816.
121. Savitskii, A. P. *Scientific approaches to problems of mixtures sintering* / A. P. Savitskii // *Sci. Sinter.* – 2005. – V.37. – P.3–17.
122. Basu, B. *Advanced structural ceramics* / B. Basu, K. Balani. – John Wiley&Sons, 2011. – 475 p.
123. Meyers, M. A. *Combustion synthesis/densification of an Al₂O₃-TiB₂ composite* / M. A. Meyers, E. A. Olevsky, J. Ma, M. Janet // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2001. – V.311. – P.83–99.
124. Zhang, X. *Combustion synthesis and densification of large-scale TiC-xNi cermets* / X. Zhang, X. He, J. Han, W. Qu, V. L. Kvanin // *Mater. Lett.* – 2002. – V.56. – P.183–187.
125. Xu, Q. *Combustion synthesis and densification of titanium diboride-copper matrix composite* / Q. Xu, X. Zhang, J. Han, X. He, V. L. Kvanin // *Mater. Lett.* – 2003. – V.57. – P.4439–4444.
126. Mishra, S.K. *Fabrication of Al₂O₃-ZrB₂ in situ composite by SHS dynamic compaction: a novel approach* / S. K. Mishra, S. K. Das, V. Sherbacov // *Comp. Sci. Tech.* – 2007. – V.67. – P.2447–2453.
127. Anselmi-Tamburini, U. *Synthesis and characterization of dense ultra-high temperature thermal protection materials produced by field activation through spark plasma sintering (SPS): I.Hafnium diboride* / U. Anselmi-Tamburini, Y. Kodera, M. Gasch, C. Unuvar, Z. A. Munir, M. Ohyanagi, S. M. Johnson // *J. Mater. Sci.* – 2006. – V.41. – P.3097–3104.
128. Salamon, D. *Homogeneous TiB₂ ceramic achieved by electric current-assisted self-propagating reaction sintering* / D. Salamon, M. Eriksson, M. Nygren, Z. Shen // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2007. – V.90. – P.3303–3306.

129. Anselmi-Tamburini, U. *Influence of synthesis temperature on the defect structure of boron carbide: experimental and modeling studies* / U. Anselmi-Tamburini, Z. Munir, Y. Kodera, T. Imai, M. Ohyanagi // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – V.88. – P.1382–1387.
130. Propescu, B. *Solid-state synthesis and spark plasma sintering of SrZrO₃ ceramics* / B. Propescu, S. Enache, C. Ghica, M. Valeanu // *J. Alloys Comp.* – 2011. – V.509. – P.6395–6399.
131. Roberts, D. J. *Mechanism of reactive sintering of MgAlB₁₄ by pulse electric current* / D. J. Roberts, J. Zhao, Z. A. Munir // *Intl. J. Refractory Metals Hard Mater.* – 2009. – V.27. – P.556–563.
132. Paris, S. *Spark plasma synthesis from mechanically activated powders: a versatile route for producing dense nanostructured iron aluminides* / S. Paris, E. Gaffet, F. Bernard, Z. A. Munir // *Scripta Mater.* – 2004. – V.50. – P.691–696.
133. Bernard, F. *Dense nanostructured materials obtained by Spark Plasma Sintering and Field Activated Pressure Assisted Synthesis starting from mechanically activated powder mixtures* / F. Bernard, S. Le Gallet, N. Spinassou, S. Paris, E. Gaffet, J. N. Woolman, Z.A. Munir // *Sci. Sinter.* – 2004. – V.6. – P.155–164.
134. Vasiliev, P. *Strong hierarchically porous monoliths by pulsed current processing of zeolite powder assemblies* / P. Vasiliev, F. Akhtar, J. Grins, J. Mouzon, C. Andersson, J. Hedlund, L. Bergström // *Applied Mater. & Interfaces.* – 2010. – V.2. – P.732–737.
135. Schmidt, J. *Spark Plasma Sintering effect on the decomposition of MgH₂* / J. Schmidt, R. Niewa, M. Schmidt, Y. Grin // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2005. – V.88. – P.1870–1874.
136. Noh, J. H. *Enhancing the densification of nanocrystalline TiO₂ by reduction in spark plasma sintering* / J. H. Noh, H. S. Jung, I.-S. Cho, J. S. An, C. M. Cho, H. S. Han, K. S. Hong // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2010. – V.93. – P.993–997.
137. Galy, J. *A new way to make solid state chemistry: Spark plasma synthesis of copper or silver vanadium oxide bronzes* / J. Galy, M. Dolle, T. Hungria, P. Rozier, J.-Ph. Monchoux // *Solid State Sci.* – 2008. – V.10. – P.976–981.
138. Dumont-Botto, E. *Synthesis by Spark Plasma Sintering: a new way to obtain electrode materials for lithium ion batteries* / E. Dumont-Botto, C. Bourbon, S. Patoux, P. Rozier, M. Dolle // *J. Power Sources.* – 2001. – V.196. – P.2274–2278.
139. Lee, J. W. *Synthesis of dense TiB₂-TiN nanocrystalline composites through mechanical and field activation* / J. W. Lee, Z. A. Munir, M. Shbuya, M. Ohyanagi // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2001. – V.84. – P.1209–1216.

140. Wang, L. *Novel fabrication route to Al₂O₃-TiN nanocomposites via Spark Plasma Sintering* / L. Wang, T. Wu, W. Jiang, J. Li, L. Chen // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2006. – V.89. – P.1540–1543.
141. Huang, S. G. *In situ synthesis and densification of submicrometer-grained B₄C-TiB₂ composites by pulsed electric current sintering* / S. G. Huang, K. Vanmeensel, O. Van der Biest, J. Vleugels // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2011. – V.31. – P.637–644.
142. Feng, H. *Rapid synthesis of Ti alloy with B addition by spark plasma sintering* / H. Feng, Y. Zhou, D. Jia, Q. Meng // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2005. – V.390. – P.344–349.
143. Feng, H. *Spark Plasma Sintering reaction synthesized TiB reinforced titanium matrix composites* / H. Feng, D. Jia, Y. Zhou // *Composites: Part A* – 2005. – V.36. – P.558–563.
144. Zhang, H.W. *Fabrication of bulk nanocrystalline Fe-C alloy by spark plasma sintering of mechanically milled powder* / H. W. Zhang, R. Gopalan, T. Mukai, K. Hono // *Scripta Mater.* – 2005. – V.53. – P.863–868.
145. Handtrack, D. *Fabrication of ultra-fine grained and dispersion-strengthened titanium materials by spark plasma sintering* / D. Handtrack, F. Despang, C. Sauer, B. Kieback, N. Reinfried, Y. Grin // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2006. – V.437. – P.423–429.
146. An, Y. B. *One-step process for the fabrication of Ti porous compact and its surface modification by environmental electro-discharge sintering of spherical Ti powders* / Y.B. An, N.H. Oh, Y.W. Chun, D.K. Kim, J.S. Park, K.O. Choi, T.G. Eom, T.H. Byun, J.Y. Kim, C.S. Byun, C.Y. Hyun, P.J. Reucroft, W.H. Lee // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V.200. – P.4300–4304.
147. Poorman, R. M. *Method and apparatus utilizing detonation waves for spraying and other purposes* / R. M. Poorman, H. B. Sargent, H. Lamprey // *US Patent 2714553*, 1955.
148. Astakhov, E. A. *Controlling the properties of detonation-sprayed coatings: major aspects* / E. A. Astakhov // *Powder Metall. Metal Ceram.* – 2008. – V.47. – P.70–79.
149. Singh, L. *A Review on detonation gun sprayed coatings* / L. Singh, V. Chawla, J.S. Grewal // *J. Minerals Mater. Charact. Eng.* – 2012. – V.11. – P.243–265.
150. Gavrilenko, T. P. *Computational code for detonation spraying process* / T.P. Gavrilenko, Yu. A. Nikolaev, V. Yu. Ulianitsky, M. Ch. Kim, J. W. Hong // *Proc. Intl. Thermal Spray Conf., France*, 1998. – P.1475–1483.
151. Gavrilenko, T. *Calculation of detonation gas spraying* / T. Gavrilenko, Yu. Nikolaev // *Combust. Explos. Shock Waves.* – 2007. – V.43. – P.724–731.
152. Batraev, I. S. *Detonation spraying of copper: theoretical analysis and experimental studies* / I. S. Batraev, V. Yu. Ulianitsky, D. V. Dudina // *Mater. Today: Proc.*, 2017, принято в печать.

153. Smurov, I. *Measurements of particles parameters at detonation spraying* / I. Smurov, I. D. Pervushin, Yu. Chivel, B. Laget, V. Ulianitsky, S. Zlobin // *Proc. Intl. Thermal Spraying Conference (ITSC-2010), Singapore, 2010.* – P.145–149.
154. Gavrilenko, T. P. *Mechanisms of coating formation with flame spraying* / T. P. Gavrilenko, Yu. A. Nikolaev, E. S. Prokhorov, V. Yu. Ul'yanitskii // *Comb. Expl. Shock Waves.* – 1990. – V.26. – P.228–238.
155. Штерцер, А. А. Получение ультрадисперсного углерода детонационным способом / А. А. Штерцер, В. Ю. Ульяницкий, И. С. Батраев, Ф. И. Сапрыкин, С. А. Громилов, А. В. Окотруб // Труды V Всероссийской конференции “Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине”, 2013. – С.283–286.
156. Shtertser, A. A. *Diagnostics of the structure and composition of ultrafine carbon obtained by detonation* / A. A. Shtertser, V. Yu. Ulianitsky, I. S. Batraev, S. A. Gromilov, A. V. Okotrub, A. I. Saprykin // *J. Struct. Chem.* – 2014. – V.55. – P.986–989.
157. Laha, T. *Forming nanostructured hypereutectic aluminum via high-velocity oxyfuel spray deposition* / T. Laha, A. Agarwal, T. McKechnie // *JOM.* – 2004. – V.56 – P.54–56.
158. Fauchais, P. *Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructure particles, suspensions and solutions: an invited review* / P. Fauchais, G. Montavon, R. S. Lima, B. R. Marple // *J. Phys D: Appl. Phys.* – 2011. – V.44. – P.093001 (53 p.).
159. Manojkumar, P. A. *Role of nanocrystalline feedstock in the tribological behaviour of alumina coatings deposited by detonation gun* / P. A. Manojkumar, A. S. Gandhi, M. Kamaraj, V. Thomas Paul, N. Kumar, A. K. Tyagi // *Int. J. Refractory Metals & Hard Mater.* – 2012. – V.35. – P.108–114.
160. Deevi, S. C. *Application of reaction synthesis principles to thermal spray coatings* / S. C. Deevi, V. K. Sikka, C. J. Swindeman, R. D. Seals // *J. Mater. Sci.* – 1997. – V.32. – P.3315–3325.
161. Zhao, L. *Reactive Plasma Spraying of TiAl6V4 Alloy* / L. Zhao, E. Lugscheider // *Wear.* – 2002. – V.253. – P.1214–1218.
162. Valente, T. *Corrosion resistance properties of reactive plasma-sprayed titanium composite coatings* / T. Valente, F. P. Galliano // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – V.127. – P.86–92.
163. Yao, Y. *Study on reactive atmospheric plasma-sprayed in situ titanium compound composite coating* / Y. Yao, Z. Wang, Z. Zhou, S. Jiang, J. Shao // *J. Thermal Spray Technol.* – 2013. – V.22. – P.509–517.

164. *Tsunekawa, Y. Chromium nitride in situ composites with a compositional gradient formed by reactive DC plasma spraying / Y. Tsunekawa, M. Okumiya, T. Kobayashi, M. Okuda, M. Fukumoto // J. Thermal Spray Technol. – 1996. – V.5. – P.139–144.*
165. *Oliker, V. E. Formation of detonation coatings based in titanium aluminide alloys and aluminum titanate ceramic sprayed from mechanically milled powders Ti-Al / V. E. Oliker, V. L. Sirovatka, I. I. Timofeeva, T. Ya. Gridasova, Ye. F. Hrechyshkin // Surf. Coat. Technol. – 2006. – V.200. – P.3573–3581.*
166. Ганигин, С. Ю. Синтез твердосплавных материалов в технологическом процессе детонационного напыления / С. Ю. Ганигин, И. Д. Ибатуллин, М. В. Ненашев, К. П. Якунин // Изв. Самарского научн. Центра РАН – 2013. – Т.15. – С.451–454.
167. *Suresh Babu, P. Processing–structure–property correlation and decarburization phenomenon in detonation sprayed WC–12Co coatings / P. Suresh Babu, Bikramjit Basu, G. Sundararajan // Acta Mater. – 2008. – V.56. – P.5012–5026.*
168. *Park, S. Y. Mechanical properties and microstructure evolution of the nano WC–Co coatings fabricated by detonation gun spraying with post heat treatment / S. Y. Park, M. C. Kim, C. G. Park // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. – V.449–451. – P.894–897.*
169. *Senderowski, C. Microstructure characterization of D-gun sprayed Fe–Al intermetallic coatings / C. Senderowski, Z. Bojar, W. Wolczyński, A. Pawłowski // Intermetallics. – 2010. – V.18. – P.1405–1409.*
170. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г.Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
171. *Boldyrev, V. V. Mechanochemistry of solids: past, present and prospects / V. V. Boldyrev, K. Tkáčová // J. Mater. Synth. Proc. – 2000. – V.8. – P.121–132.*
172. *Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Progress Mater. Sci. – 2001. – V.46. – P.1–184.*
173. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий (Интеграционные проекты СО РАН, вып.19) / Отв. ред. Е. Г. Аввакумов, Новосибирск: изд. СО РАН, 2009. – 343 с.
174. Витязь, П. А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Мн., Беларуская навука, 1998. – 351 с.
175. Ляхов, Н. З. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / Н. З. Ляхов, Т. Л. Талако. Т. Ф. Григорьева. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 168 с.

176. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами (Интеграционные проекты СО РАН, вып.26) / Отв. ред. О. И. Ломовский, Новосибирск: изд. СО РАН, 2010. – 424 с.
177. Zhang, D. L. Consolidation of a Cu-2.5 vol.% Al₂O₃ powder using high energy mechanical milling / D. L. Zhang, S. Raynova, C. C. Koch, R. O. Scattergood, K. M. Youssef // *Mater. Sci. Eng. A* – 2005. – V.410-411. – P.375–380.
178. Youssef, K. M. Ultratough nanocrystalline copper with a narrow grain size distribution / K. M. Youssef, R. O. Scattergood, K. Linga Murty, C. C. Koch // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V.85. – P.929–931.
179. Cheng, S. Tensile properties of in situ consolidated nanocrystalline Cu / S. Cheng, E. Ma, Y. M. Wang, L. J. Kecskes, K. M. Youssef, C. C. Koch, U. P. Trociewitz, K. Han // *Acta Mater.* – 2005. – V.53 – P.1521–1533.
180. Корчагин, М. А. Твердофазный режим горения в механически активированных системах I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов, М. Р. Шарафутдинов, А. П. Баринаова, Н. З. Ляхов // *Физика горения и взрыва* – 2003. - Т.39. - №1. - С.51–59.
181. Корчагин, М. А. Твердофазный режим горения в механически активированных системах II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов, М. Р. Шарафутдинов, А. П. Баринаова, Н. З. Ляхов // *Физика горения и взрыва* – 2003. - Т.39. - №1. - С.60–68.
182. Kwon, Y.S. Solid-state synthesis of titanium diboride in copper matrix / Y. S. Kwon, D. V. Dudina, M. A. Korchagin, O. I. Lomovsky, H.-S. Kim // *J. Metastable Nanocryst. Mater.* – 2003. – V.15-16. – P.253–258.
183. Дудина, Д. В. Синтез диборида титана в медной матрице и разработка композиционных материалов на основе системы TiB₂-Cu: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / Дудина Дина Владимировна. – Новосибирск, 2004. – 116 с.
184. Korchagin, M. A. Application of self-propagating high-temperature synthesis and mechanical activation for obtaining nanocomposites / M. A. Korchagin, D. V. Dudina // *Comb. Expl. Shock Waves* – 2007. – V.43. – P.176–187.
185. Locci, A. M. Effect of ball milling on simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC-TiB₂ composites / A. M. Locci, R. Orrù, G. Cao, Z. A. Munir // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2006. – V.434. – P.23–29.

186. Locci, A. M. *Mechanical and electric current activation of solid-state reactions for the synthesis of fully dense advanced materials* / A. M. Locci, R. Licheri, R. Orrù, A. Cincotti, G. Cao // *Chem. Eng. Sci.* – 2007. – V.62. – P.4885–4890.
187. Heian, E. M. *Synthesis of dense, high-defect-concentration B₄C through mechanical activation and field-assisted combustion* / E. M. Heian, S. K. Khalsa, J. W. Lee, Z. A. Munir, T. Yamamoto, M. Ohyanagi // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2004. – V.87. – P.779–783.
188. Nikzad, L. *Effect of ball milling on reactive spark plasma sintering of B₄C-TiB₂* / L. Nikzad, R. Licheri, T. Ebadzadeh, R. Orrù, G. Cao // *Ceram. Int.* – 2012. – V.38. – P. 6469–6480.
189. Shkodich, N. F. *Bulk Cu–Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering* / N. F. Shkodich, A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, D. O. Moskovskikh, N. V. Sachkova, S. Rouvimov, A. S. Mukasyan // *J. Alloys Comp.* – 2014. – V.617. – P.39–46.
190. Московских, Д. О. Получение субмикронного порошка карбида кремния и наноструктурированной керамики на его основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / Московских Дмитрий Олегович. – Москва, 2015. – 28 с.
191. Moskovskikh, D. O. *Silicon carbide ceramics: mechanical activation, combustion and spark plasma sintering* / D. O. Moskovskikh, Y. Song, S. Rouvimov, A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan // *Ceram. Int.* – 2016. – V.42. – P.12686–12693.
192. Шевцова, Л. И. Структура и механические свойства материалов на основе алюминиды никеля, полученных по технологии искрового плазменного спекания порошковых смесей: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / Шевцова Лилия Ивановна. – Новосибирск, 2015. – 20 с.
193. Zhang, Y. F. *Prediction of the amount of PCA for mechanical milling* / Y. F. Zhang, L. Lu, S. M. Yap // *J. Mater. Proc. Technol.* – 1999. – V.89-90. – P.260–265.
194. Koizumi, Y. *Densification and structural evolution in spark plasma sintering process of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-23Al-6C powder* / Y. Koizumi, T. Tanaka, Y. Minamino, N. Tsuji, K. Mizuuchi, Y. Ohkanda // *Mater. Trans.* – 2003. – V.44. – P.1604–1612.
195. Suárez, M. *Challenges and opportunities for Spark Plasma Sintering: A key technology for a new generation of materials* / M. Suárez, A. Fernández, J. L. Menéndez, R. Torrecillas, H. U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner and T. Kessel. // In: B. Ertuğ (Ed.), *Sintering Applications*, INTECH, 2013. – P.319–342.
196. Omori, M. *Basic Research and industrial production using the Spark Plasma System (SPS)* / M. Omori // In: M. Willert-Porada (Ed.), *Advances in Microwave and Radio*

- Frequency Processing*”, Report from the 8th Int. Conf. Microwave and High Frequency Heating, Germany, Springer, 2001. – P.745–754.
197. Tokita, M. *Development of Advanced Spark Plasma Sintering (SPS) systems and its industrial applications* / M. Tokita // *Ceram. Trans.* – 2006. – V.194. – P.51–59.
198. Kessel, H. U. *Aspects concerning the super-fast sintering of powder metallic and ceramic Materials* / H. U. Kessel, J. Hennicke // *Interceram.* – 2007. – V.56. – P.164–166.
199. Кессель, Х. У. *Современные SPS-технологии на пути к производству новых материалов* / Х. У. Кессель [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.fct-systeme.de>
200. Ульяницкий, В. Ю. *Опыт исследования и применения технологии нанесения детонационных покрытий* / В. Ю. Ульяницкий, М. В. Ненашев, В. В. Клашников, И. Д. Ибатуллин, С. Ю. Ганигин, К. П. Якунин, П. В. Рогожин, А. А. Штерцер // *Изв. Самарского научн. Центра РАН* – 2010. – Т.12. – С.569–575.
201. *Detonation Gun & Super D-Gun™* [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.praxairsurfacetechologies.com/coating-services/application-processes/thermal-spray>
202. Davis, J. R. *Handbook of Thermal Spray Technology* / J. R. Davis // *ASM International*, 2004. – 338 p.
203. Thorpe, M. L. *A pragmatic analysis and comparison of HVOF processes* / M. L. Thorpe, H. J. Richter // *Proc. 13th Int. Thermal Spray Conf.*, 1992. – P.137–147.
204. *ID Gun sprays metal and ceramic abrasion-resistant coatings inside pipes and tubes* [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.asminternational.org/web/tss/news/-/journal_content/56/10180/26249364/NEWS
205. Lia, H. *Microstructure modifications and phase transformation in plasma-sprayed WC-Co coatings following post-spray spark plasma sintering* / H. Lia, K.A. Khor, L.G. Yua, P. Cheang // *Surf. & Coat. Technol.* – 2005. – V.194. – P.96–102.
206. Yu, L. G. *Restoring WC in plasma sprayed WC–Co coatings through spark plasma sintering (SPS)* / L. G. Yu, K. A. Khor, H. Li, K.C. Pay, T. H. Yip, P. Cheang // *Surf. & Coat. Technol.* – 2004. – V.182. – P.308–317.
207. Hulbert, D. M. *The absence of plasma in “Spark Plasma Sintering”* / D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V.104. – P.033305 (7 p.).

208. Saunders T. Plasma formation during electric discharge (50 V) through conductive powder compacts / T. Saunders, S. Grasso, M. J. Reece // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – V.35. – P.871–877.
209. Dudina, D. V. Elimination of oxide films during Spark Plasma Sintering of metallic powders: A case study using partially oxidized nickel / D. V. Dudina, B. B. Bokhonov // *Adv. Powder Technol.* – 2017. – V.28. – P.641–647.
210. Bokhonov, B. B. Carbon uptake during Spark Plasma Sintering: investigation through the analysis of the carbide “footprint” in a Ni–W alloy / B. B. Bokhonov, A.V. Ukhina, D. V. Dudina, A. G. Anisimov, V. I. Mali, I. S. Batraev // *RSC Adv.* – 2015. – V.5 – P. 80228–80237.
211. Guyot, P. Does the Branly effect occur in spark plasma sintering? / P. Guyot, V. Rat, J. F. Coudert, F. Jay, A. Maître, N. Pradeilles // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – V.45. – P. 092001.
212. Liu, J. Grain refining in spark plasma sintering Al_2O_3 ceramics / J. Liu, Y. Wang, F. Yang, K. Chen, L. An // *J. Alloys Comp.* – 2015. – V.622. – P.596–600.
213. Sukhov, O. V. Densification kinetics of a copper-tin powder composite during electric discharge sintering / O. V. Sukhov, A. A. Baidenko, T. I. Istomina, A. I. Raichenko, V. P. Popov, A. V. Svechkov, M.S. Goldberg // *Sov. Powd. Metall. Met. Ceram.* – 1987. – V.26. – P.530–532.
214. Vityaz', P. A. Contact formation during the electric-pulse sintering of a titanium alloy powder / P. A. Vityaz', V. M. Kaptsevich, K. E. Belyavin, T. E. Prezhina, L. F. Kerzhentseva, V. G. Govorov // *Soviet Powder Metall. Metal. Ceram.* – 1990. – V.29. – P.527–529.
215. Shearwood, C. Spark Plasma Sintering of wire exploded tungsten nano-powder / C. Shearwood, H. B. Ng // In: A. J. Hariz, V. K. Varadan, editors, *Proc. SPIE.* – 2007. – V. 6798. – P.67981B-1.
216. Dudina, D. V. Smaller crystallites in sintered materials? A discussion of the possible mechanisms of crystallite size refinement during pulsed electric current-assisted sintering / D. V. Dudina, A. G. Anisimov, V. I. Mali, N. V. Bulina, B. B. Bokhonov // *Mater. Lett.* – 2015. – V.144. – P.168–172.
217. Balzar, D. Accurate modeling of size and strain broadening in the Rietveld refinement: the "Double-Voigt" approach / D. Balzar, H. Ledbetter // *Adv. X-ray Anal.* – 1995. – V.38. – P.397–404.
218. Cheary, R. W. A fundamental parameters approach of X-ray line-profile fitting / R. W. Cheary, A. A. Coelho // *J. Appl. Crystallogr.* – 1992. – V.25. – P.109–121.

219. Yanagisawa, O. *Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge* / O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi, M. Komatsu // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2003. – V.350. – P.184–189.
220. Toyufuku, N. *Effect of pulsed DC current on neck growth between tungsten wires and tungsten plates during the initial stage of sintering by the spark plasma sintering method* / N. Toyufuku, T. Kuramoto, T. Imai, M. Ohyanagi, Z. A. Munir // *J. Mater. Sci.* – 2012. – V.47. – P.2201–2205.
221. Isobe, T. *Spark plasma sintering technique for reaction sintering of Al_2O_3/Ni nanocomposite and its mechanical properties* / T. Isobe, K. Daimon, T. Sato, T. Matsubara, Y. Hikichi, T. Ota // *Ceram. Intl.* – 2008. – V.34. – P.213–217.
222. Rong, C. B. *Bulk FePt/ Fe_3Pt nanocomposite magnets prepared by spark plasma sintering* / C. B. Rong, V. Nandwana, N. Poudyal, J. P. Liu, T. Saito, Y. Wu, M. J. Kramer // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V.101. – P.09K515.
223. Zhang, J. *Rapid fabrication of Ti_3SiC_2-SiC nanocomposite using the spark plasma sintering-reactive synthesis (SPS-RS) method* / J. Zhang, L. Wang, L. Shi, W. Jiang, L. Chen // *Scripta Mater.* – 2007. – V.56. – P.241–244.
224. Rudinsky, S. *Interdiffusion between copper and nickel powders and sintering map development during spark plasma sintering* / S. Rudinsky, M. Brochu // *Scripta Mater.* – 2015. – V.100. – P.74–77.
225. Kol'chinskii, M. Z. *A model investigation of the sintering of metal powders with intense energy release at inter-particle contacts* / M. Z. Kol'chinskii, A. I. Raichenko // *Soviet Powder Metall. Metal Ceram.* – 1977. – V.16. – P.585–588.
226. Wu, W.-W. *Synthesis and microstructural features of ZrB_2-SiC -based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing* / W.-W. Wu, G.-J. Zhang, Y.-M. Kan, P.-L. Wang, K. Vanmeensel, J. Vleugels, O. Van der Biest // *Scripta Mater.* – 2007. V.57. – P.317–320.
227. Dudina, D. V. *Inter-particle interactions in partially densified compacts of electrically conductive materials during Spark Plasma Sintering* / D. V. Dudina, A. V. Ukhina, A. E. Brester, V. I. Mali, A. G. Anisimov, B. B. Bokhonov // *Proc. International Forum on Strategic Technology (IFOST-2016), Novosibirsk, Russia, June 1–3, 2016.* – P.139–143.
228. Fu, Z. *Study on the Process mechanism in Spark Plasma Sintering* / Z. Fu, K. Wang, T. Tan, Y. Xiong, D. He, Y. Wang, Z. A. Munir // In: Z. A. Munir, M. Ohyanagi, M. Tokita, M. Khor, T. Hirai, U. Anselmi-Tamburini (Eds.), *Pulse electric current synthesis and processing of materials*, 2006. – P.1–20.

229. Mali, V. I. *Spark Plasma Sintering for the production of micron- and nanoscale materials* / V. I. Mali, A. G. Anisimov, V. D. Kurguzov, D.V. Dudina, B. B. Bokhonov // *Proc. Taiwan-Russia Bilateral Symp. Materials Processing at micro and nano level.* – Novosibirsk, 2013. – P.116–119.
230. Dudina, D. V. *Formation of aluminum particles with shell morphology during pressureless Spark Plasma Sintering of Fe-Al mixtures: current-related or Kirkendall effect?* / D. V. Dudina, B. B. Bokhonov, A. K. Mukherjee // *Materials.* – 2016. – V.9. – P.375 (10 p.).
231. Kraus, W. *PowderCell for Windows, V.2.4* / W. Kraus, G. Nolze // *Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 2000.*
232. Gao, H. *Porous FeAl intermetallics fabricated by elemental powder reactive synthesis* / H. Gao, Y. He, P. Shen, J. Zou, N. Xu, Y. Jiang, B. Huang, C. T. Liu // *Intermetallics.* – 2009. – V.17. – P.1041–1046.
233. Rodriguez-Suarez, T. *Alumina/tungsten nanocomposites obtained by spark plasma sintering* / T. Rodriguez-Suarez, L. A. Díaz, R. Torrecillas, S. Lopez-Esteban, W.-H. Tuan, M. Nygren, J. S. Moya // *Comp.Sci.Technol.* – 2009. – V.69. – P.2467–2473.
234. Rufino, B. *Influence of particles size on thermal properties of aluminium powder* / B. Rufino, F. Boule'h, M.-V. Coulet, G. Lacroix, R. Denoyel // *Acta Mater.* – 2007. – V.55. – P.2815–2827.
235. Li, R. *Enhanced atomic diffusion of Fe–Al diffusion couple during spark plasma sintering* / R. Li, T. Yuan, X. Liu, K. Zhou // *Scripta Mater.* – 2016. – V.110. – P.105–108.
236. Hulbert, D. M. *Experiments and modeling of spark plasma sintered functionally graded boron-carbide-aluminum composites* / D. M. Hulbert, D. Jiang, U. Anselmi-Tamburini, C. Unuvar, A. K. Mukherjee // *Mater. Sc. Eng. A.* – 2008. – V.488. – P.333–338.
237. Hulbert, D. M. *Continuous functionally graded boron carbide-aluminum nanocomposites by spark plasma sintering* / D. M. Hulbert, D. Jiang, U. Anselmi-Tamburini, C. Unuvar, A. K. Mukherjee // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2008. – V.493. – P.251–255.
238. Japka, J. E. *Microstructure and properties of carbonyl iron powder* / J. E. Japka // *JOM.* – 1988. – V.40. – P.18–21.
239. Bradbury, W. L. *Production of SiC–C composites by free-pressureless spark plasma sintering (FPSPS)* / W. L. Bradbury, E. A. Olevsky // *Scripta Mater.* – 2010. – V.63. – P.77–80.
240. Giuntini, D. *Initial stage of free pressureless Spark-Plasma Sintering of vanadium carbide: Determination of surface diffusion parameters* / D. Giuntini, X. Wei, A. L.

- Maximenko, L. Wei, A. M. Ilyina, E. A. Olevsky // *Int. J. Refractory Metals & Hard Mater.* – 2013. – V.41. – P.501–506.
241. Trévenot, F. *Boron carbide – a comprehensive review* / F. Trévenot // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1990. – V.6. – P.205–225.
242. Lee, H. *Pressureless sintering of boron carbide* / H. Lee, R. Speyer // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2003. – V.86. – P.1468–1473.
243. Roy, T. K. *Pressureless sintering of boron carbide* / T. K. Roy, C. Subramanian, A. K. Suri // *Ceram. Intl.* – 2006. – V.32. – P.227–233.
244. Goldstein, A. *B₄C/metal boride composites derived from B₄C/metal oxide mixtures* / A. Goldstein, Y. Yeshurun, A. Goldenberg // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – V.27. – P.695–700.
245. Kim, D. K. *Pressureless sintering and microstructure development of B₄C-TiB₂ composites* / D. K. Kim, C. H. Kim // *Adv. Ceram. Mater.* – 1988. – V.3. – P.52–55.
246. Sigl, L. S. *B₄C-TiB₂ composites with improved fracture resistance* / L. S. Sigl, K. A. Schwetz // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1994. – V.10. – P.224–225.
247. Skorokhod, V. Jr. *Mechanical properties of pressureless sintered boron carbide containing TiB₂ phase* / V. Jr. Skorokhod, M. D. Vlajic, V. D. Krstic // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1996. – V.15. – P.1337–1339.
248. Levin, L. *The effect of Ti and TiO₂ additions on the pressureless sintering of B₄C* / L. Levin, N. Frage, M. P. Dariel // *Metal. Mater. Trans. A.* – 1999. – V.30. – P.3201–3210.
249. Skorokhod, V. Jr. *High strength-high toughness B₄C-TiB₂ composites* / V. Jr. Skorokhod, V. D. Krstic // *J. Mater. Sci. Lett.* – 2000. – V.9. – P.237–239.
250. Cai, K. F. *Microstructure of hot-pressed B₄C-TiB₂ thermoelectric composites* / K.F. Cai, C.W. Nan, M. Schmuecker, E. Mueller // *J. Alloys Comp.* – 2003. – V.350. – P.313–318.
251. Skorokhod, V. V. *Processing, microstructure and mechanical properties of B₄C-TiB₂ particulate sintered composites I. Pressureless sintering and microstructure evolution* / V. V. Skorokhod, V. D. Krstic // *Powder Metall. Metal Ceram.* – 2000. – V.39. – P.414–423.
252. Dudina, D. V. *In-situ boron carbide-titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering* / D. V. Dudina, D. M. Hulbert, D. Jiang, C. Unuvar, S. J. Cytron, A. K. Mukherjee // *J. Mater. Sci.* – 2008. – V.43. – P.3569–3576.
253. Hulbert, D. M. *The synthesis and consolidation of hard materials by Spark Plasma Sintering* / D. M. Hulbert, D. Jiang, D. V. Dudina, A. K. Mukherjee // *Int. J. Refractory Met. Hard Mater.* – 2009. – V.27. – P.367–375.

254. Gusev, A. I. *Phase equilibria in the ternary system titanium-boron-carbon: the sections TiC_y-TiB_2 and $B_4C_y-TiB_2$* / A. I. Gusev // *J. Solid State Chem.* – 1997. – V.133. – P.205–210.
255. Ordan'yan, S. S. *Eutectics and their models, sintered composites, in systems of refractory materials* / S. S. Ordanyan, V. I. Unrod // *Refr. Ind. Ceram.* – 2005. – V.46. – P.276–281.
256. Domnich, V. *Boron carbide: structure, properties, and stability under stress* / V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, M. Chhowalla // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2011. – V.94. – P.3605–3628.
257. Anstis, G. R. *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements* / G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1981. – V.64. – P.533–538.
258. Shackelford, J. F. *Materials science for engineers* / J. F. Shackelford. – Pearson Education, Inc., 2005. – 878 p.
259. Munro, R. G. *Material properties of titanium diboride* / R. G. Munro // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* – 2000. – V.105. – P.709–720.
260. Ramos, A. S. *High-energy ball milling of powder B-C mixtures* / A. S. Ramos, S. P. Taguchi, E. C. T. Ramos, V. L. Arantes, S. Ribeiro // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2006. – V.422. – P.184–188.
261. Takacs, L. *Self-sustaining reactions induced by ball milling* / L. Takacs // *Prog. Mater. Sci.* – 2002. – V.47. – P.355–414.
262. *Smithells Metal Reference Handbook* / E. A. Brandes, G. B. Brook (Eds.), 7th Edition, Butterworth-Heinemann, 1998.
263. Munir, Z. A. *Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion* / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini // *Mater. Sci. Rep.* – 1989. – V.3. – P.277–365.
264. Shcherbakov, V. A. *Combustion synthesis and consolidation B_4C-TiB_2 composites* / V. A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, M.I. Alymov, N.V. Sachkova // *Lett. Mater.* – 2016. – V.6. – P.217–220.
265. Halverson, D. C. *The combustion synthesis of boride composites* / D. C. Halverson, B. Y. Lum, Munir ZA // In: Z. A. Munir et al. (Eds.), *Symposium on High-Temperature Materials-IV at the 172nd Meeting of the Electrochemical Society*, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1987. – P.613–622.
266. Takacs, L. *Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills* / L. Takacs, J. S. McHenry // *J. Mater. Sci.* – 2006. – V.41. – P.5246–5249.

267. Vanmeensel, K. *Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering* / K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest // *Acta Mater.* – 2005. – V.53. – P.4379–4438.
268. Hofmann, H. *Structure and properties of reaction hot-pressed B_4C - TiB_2 - W_2B_5 materials* / H. Hofmann, G. Petzow // *J. Less-Comm. Met.* – 1986. – V.117. – P.121–127.
269. Mitra, I. *Phase formation during anneal of supersaturated TiB_2 - CrB_2 - WB_2 solid solutions* / I. Mitra, R. Telle // *J. Solid State Chem.* – 1997. – V.133. – P.25–30.
270. Tuffé, S. *Densification, microstructure and mechanical properties of TiB_2 - B_4C based composites* / S. Tuffé, J. Dubois, G. Fantozzi, G. Barbier // *Int. J. Refractory Metals & Hard Mater.* – 1996. – V.14. – P.305–310.
271. Udalov, Yu. P. *Preparation and abrasive properties of eutectic compositions in the system B_4C - SiC - TiB_2* / Yu. P. Udalov, E. E. Valova, S. S. Ordan'yan // *Refractories.* – 1995. – V.36. – P.233–234.
272. Skorohod, Vl. V. *Processing, microstructure and mechanical properties of B_4C - TiB_2 particulate sintered composites II. Fracture and mechanical properties* / Vl. V. Skorohod, V. D. Krstic // *Powder Metall. Metal Ceram.* – 2000. – V.39. – P.504–513.
273. Barsoum, M. W. *MAX-phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides* / M. W. Barsoum. – Wiley, 2013. – 436 p.
274. Sun, Z. M. *Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds* / Z. M. Sun // *Int. Mater. Reviews.* – 2011. – V.56. – P.143–166.
275. Zhang, Y. *Cu/Ti_3SiC_2 composites: a new electrofriction material* / Y. Zhang, Z. Sun, Y. Zhou // *Mater. Res. Innovat.* – 1999. – V.3. – P.80–84.
276. Zhou, Y. *Chemical reaction and stability of Ti_3SiC_2 in Cu during high-temperature processing of Cu/Ti_3SiC_2 composites* / Y. Zhou, W. Gu // *Z. Metallkd.* – 2004. – V.95. – P. 50–56.
277. Falcon, E. *Nonlinear electrical conductivity in a 1D granular medium* / E. Falcon, B. Castaing, M. Creyssels // *The Eur. Phys. J. B - Condensed Matt. & Complex Systems* – 2004. – V.38. – P.475–483.
278. Wang, Y. *Influence of surface condition on expulsion in spot welding AZ31B magnesium alloy* / Y. Wang, J. Feng, Z. Zhang // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2005. – V.21. – P.749–752.
279. Евдокимов А. А. *Плазмодинамический синтез ультрадисперсного нитрида титана и получение TiN-керамики методом искрового плазменного спекания: автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.14.12* / Евдокимов Андрей Анатольевич. – Томск, 2013. – 21 с.
280. Dudina, D.V. *Ti_3SiC_2 -Cu composites by mechanical milling and Spark Plasma Sintering: possible microstructure formation scenarios* / D. V. Dudina, V. I. Mali, A. G.

- Anisimov, N. V. Bulina, M. A. Korchagin, O. I. Lomovsky, I. A. Bataev, V. A. Bataev // Metals Mater. Intl. – 2013. – V.19. – P.1235–1241.*
281. *Dudina, D. V. Reactive Spark Plasma Sintering: successes and challenges of nanomaterial synthesis / D. V. Dudina, A. K. Mukherjee // J. Nanomater. – 2013. – Article ID 625218 (12 p.).*
282. *Dudina, D. V. Inter-particle interactions during consolidation of Ti_3SiC_2 -Cu powders influenced by preliminary mechanical milling / D. V. Dudina, V. Yu. Ulianitsky, I. S. Batraev, M. A. Korchagin, V. I. Mali, A. G. Anisimov, O. I. Lomovsky // Химия в инт. уст. разв. – 2014. – Т.22. – С.31–37.*
283. Корчагин, М.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез монофазного карбосилицида титана Ti_3SiC_2 / М. А. Корчагин, Н. З. Ляхов // Тезисы докладов Международной конференции «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике», посвященной 80-летию академика А. Г. Мержанова, Черногловка, ИСМАН, 2011. – С.73–74.
284. *Yadav, T. P. Mechanical Milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites / T. P. Yadav, R. M. Yadav, D. P. Singh // Nanosci. Nanotechnol. – 2012. – V.2. – P.22–48.*
285. *Crowley, J. D. Contactless method of measuring resistivity / J. D. Crowley, T. A. Rabson // Rev. Sci Instrum. – 1976. – V.47. – P.712–715.*
286. *Koch, C. C. The mechanical behavior of multiphase nanocrystalline materials / C. C. Koch, R. O. Scattergood, K. I. Murty // JOM. – 2007. – V.59. – P.66–70.*
287. *Tu, J. P. Dry sliding wear behavior of in situ Cu- TiB_2 nanocomposites against medium carbon steel / J. P. Tu, W. Rong, S. Y. Guo, Y. Z. Yang // Wear. – 2003. – V.255. – P.832–835.*
288. *Hussain, Z. Properties and spot welding behavior of copper-alumina composites through ball milling and mechanical alloying / Z. Hussain, L. C. Kit // Mater. Design. – 2008. – V.29. – P.1311–1315.*
289. *Dash, K. Synthesis and characterization of copper-alumina metal matrix composites by conventional and spark plasma sintering / K. Dash, B. C. Ray, D. Chaira // J. Alloys Comp. – 2012. – V.516. – P.78–84.*
290. *Mukhtar, A. Variation in hardness of ultrafine grained Cu- Al_2O_3 composite hollow balls and granules produced by high energy mechanical milling / A. Mukhtar, D. L. Zhang, C. Kong, P. Munroe // Mater. Forum. – 2008. – V.32. – P.105–109.*

291. Mukhtar, A. Consolidation of ultrafine-grained Cu powders and nanostructured Cu-(2.5-10) vol.% Al₂O₃ composite powders by powder compact forging / A. Mukhtar, D. L. Zhang, C. Kong, P. Munroe // *J. Mater. Sci.* – 2010. – V.45. – P.4594–4605.
292. Aljerf, M. Strong and light metal matrix composites with metallic glass particulate reinforcement / M. Aljerf, K. Georgarakis, D. Louzguine-Luzgin, A. LeMoulec, A. Inoue, A.R. Yavari // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2012. – V.532. – P.325–330.
293. Wang, Z. Microstructure and mechanical behavior of metallic glass fiber-reinforced Al alloy matrix composites / Z. Wang, K. Georgarakis, K. Nakayama, Y. Li, A. Tsarkov, G. Xie, D. Dudina, D. Louzguine, A. R. Yavari // *Sci. Rep.* – 2016. – V.6. – Article number 24384 (11 p.).
294. Zhang, P. General relationship between strength and hardness / P. Zhang, S. X. Li, Z. F. Zhang // *Mater. Sci. Eng. A* – 2011. – V.529. – P.62–73.
295. Miller, W. S. Strengthening mechanisms in particulate metal matrix composites / W. S. Miller, F. J. Humphreys // *Scripta Metall. Mater.* – 1991. – V.25. – P.33–38.
296. Steinberg, D. J. A constitutive model for metals applicable at high strain rate / D. J. Steinberg, S. G. Cochran, M. W. Guinan // *J. Appl. Phys.* – 1980. – V.51. – P.1498–1504.
297. Lee, E. S. Structural and physical properties of bulk Ni-B alloys processed through powder metallurgy / E. S. Lee, S. K. Park, Y. H. Park // *J. Ceram. Proc. Res.* – 2015. – V.16. – P.380–384.
298. Corrias, A. The synthesis of nanocrystalline nickel boride powders by ball milling of elemental components / A. Corrias, G. Ennas, G. Marongiu, A. Musinu, G. Paschina, D. Zedda // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1995. – V.204. – P.211–216.
299. Nazarian-Samani, M. Phase transformations of Ni-15 wt.% B powders during mechanical alloying and annealing / M. Nazarian-Samani, A. R. Kamali, R. Mobarra, M. Nazarian-Samani // *Mater. Lett.* – 2010. – V.64. – P.309–312.
300. Ухина, А. В. Синтез и компактирование бориды никеля Ni₃B методом электроискрового спекания / А. В. Ухина, Д. В. Дудина, М. А. Корчагин, Ю. Г. Матейшина, Н. В. Булина, А. Г. Анисимов, В. И. Мали, И. С. Батраев // *Химия в инт. уст. разв.* – 2016. – №2. – С.203–208.
301. Rák, Zs. Defect formation in aqueous environment: Theoretical assessment of boron incorporation in nickel ferrite under conditions of an operating pressurized-water nuclear reactor (PWR) / Zs. Rák, E. W. Bucholz, D. W. Brenner // *J. Nuclear Mater.* – 2015. – V.461. – P.350–356.

302. Filimonov, V. Yu. Kinetics of mechanically activated high temperature synthesis of Ni_3Al in the thermal explosion mode / V. Yu. Filimonov, M. A. Korchagin, E. V. Smirnov, A. A. Sytnikov, V. I. Yakovlev, N. Z. Lyakhov // *Intermetallics*. – 2011. – V.19. – P.833–840.
303. Filimonov, V. Yu. High temperature synthesis of single-phase Ti_3Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture / V. Yu. Filimonov, M. A. Korchagin, I. A. Diitenberg, A. N. Tyumentsev, N. Z. Lyakhov // *Powder Technol.* – 2013. – V.235. – P. 606–613.
304. Torun, O. Boriding of diffusion bonded joints of pure nickel to commercially pure titanium / O. Torun, I. Çelikyürek // *Mater. & Design*. – 2009. – V.30. – P.1830–1834.
305. Kulka, M. A study of nanoindentation for mechanical characterization of chromium and nickel borides' mixtures formed by laser boriding / M. Kulka, N. Makuch, P. Dziarski, A. Piasecki // *Ceram. Int.* – 2014. – V.40. – P.6083–6094.
306. Orrù, R. Comparison of reactive and non-reactive Spark Plasma Sintering routes for the fabrication of monolithic and composite ultra high temperature ceramics (UHTC) materials / R. Orrù, G. Cao // *Materials*. – 2013. – V.6. – P.1566–1583.
307. Sova, A. Development of multimaterial coatings by cold spray and gas detonation spraying / A. Sova, D. Pervushin, I. Smurov // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – V.205. – P.1108–1114.
308. Dudina, D. V. Detonation spraying behavior of TiC_x -Ti powders and the role of reactive processes in the coating formation / D. V. Dudina, G. A. Pribytkov, M. G. Krinitcyn, M. A. Korchagin, N. V. Bulina, B. B. Bokhonov, I. S. Batraev, D. K. Rybin, V. Yu. Ulianitsky // *Ceram. Intl.* – 2016. – V.42. – P.690–696.
309. Ulianitsky, V. Yu. Detonation spraying of titanium and formation of coatings with spraying atmosphere-dependent phase composition / V. Yu. Ulianitsky, D. V. Dudina, I. S. Batraev, A. I. Kovalenko, N.V. Bulina, B. B. Bokhonov // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – V.261. – P.174–180.
310. Ульяницкий, В. Ю. Фазообразование в покрытиях при детонационном напылении металлов в восстановительных условиях / В. Ю. Ульяницкий, И. С. Батраев, А. И. Коваленко, Д. В. Дудина, О. И. Ломовский // Доклады VI Всероссийской конференции «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине» (CLAPT-2015), Новосибирск, «Параллель», 2015. – Т.1. – С.253–256.
311. Dudina, D. V. Detonation spraying of Ti-Al intermetallics: phase and microstructure development of the coatings / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Yu. Ulianitsky, N. V. Bulina,

- M. A. Korchagin, O. I. Lomovsky // Mater. Manufact. Processes. – 2015. – V.30. – P.724–729.*
312. *Dudina, D. V. Formation routes of nanocomposite coatings in detonation spraying of Ti_3SiC_2 -Cu powders / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Yu. Ulianitsky, N. V. Bulina, M. A. Korchagin, I. A. Bataev, A. Moreira Jorge Jr. // J. Thermal Spray Technol. – 2014. – V.23. – P.1116–1123.*
313. *Ulianitsky, V. Yu. The influence of the in-situ formed and added carbon on the formation of metastable Ni-based phases during detonation spraying / V. Yu. Ulianitsky, D. V. Dudina, I. S. Batraev, D. K. Rybin, N. V. Bulina, A. V. Ukhina, B. B. Bokhonov // Mater. Lett. – 2016. – V.181. – P.127–131.*
314. *Dudina, D. V. Structural and mechanical characterization of detonation coatings formed by reaction products of titanium with components of the spraying atmosphere / V. Yu. Ulianitsky, D. V. Dudina, S. V. Panin, I. V. Vlasov, I. S. Batraev. B. B. Bokhonov // AIP Conference Proc. – 2016. – V.1783. – P.020228 (4 p.).*
315. *Dudina, D. V. Possibilities of the Computer-Controlled Detonation Spraying method: a chemistry viewpoint / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Y. Ulianitsky, M. A. Korchagin // Ceramics Intl. – 2014. – V.40. – P.3253–3260.*
316. *Dudina, D. V. Control of interfacial interaction during detonation spraying of Ti_3SiC_2 -Cu composites / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Y. Ulianitsky, M. A. Korchagin, G. V. Golubkova, S. Y. Abramov, O. I. Lomovsky // Inorg. Mater. – 2014. – V.50. – P.35–39.*
317. *Ulianitsky, V. Yu. In situ formation of metal-ceramic composite coatings by detonation spraying of titanium / V. Yu. Ulianitsky, D. V. Dudina, I. S. Batraev, N. V. Bulina, A. I. Kovalenko, M. A. Korchagin, B. B. Bokhonov // AIP Conference Proc. – 2014. – V.1623. – P.647–650.*
318. *Ulianitsky, V. Yu. Chemical reactions of different types in detonation sprayed powders as tools of coating design / V. Yu. Ulianitsky, I. S. Batraev, D. V. Dudina, N. V. Bulina // DVS Berichte 302 (Proceedings of the German Welding Society), paper presented at ITSC-2014, Barcelona, Spain, 2014. – P.525–530 (на электронном носителе, ISBN 978-3-87155-574-9).*
319. *Dudina, D. V. Detonation sprayed coatings: tailored phase composition and new microstructural feature / D. V. Dudina, V. Yu. Ulianitsky, S. B. Zlobin, N. V. Bulina, O. I. Lomovsky // In: T. S. Sudarshan, M. Jeandin, V. Fridrici (Eds.), Surface Modification Technologies XXVI, Valardocs, India, 2013. – P.377–384.*
320. *Dudina, D.V. Compositional variations in the coatings formed by detonation spraying of Ti_3Al at different O_2/C_2H_2 ratios / D. V. Dudina, M. A. Korchagin, S. B. Zlobin, V.Yu.*

- Ulianitsky, O. I. Lomovsky, N. V. Bulina, I. A. Bataev, V. A. Bataev // Intermetallics. – 2012. – V.29. – P.140–146.*
321. *Dudina, D. V. Detonation spraying of TiO₂-2.5vol.%Ag powders in a reducing atmosphere / D. V. Dudina, S. B. Zlobin, N. V. Bulina, A. L. Bychkov, V. N. Korolyuk, V. Yu. Ulianitsky, O. I. Lomovsky // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – V.32. – P.815–821.*
322. *Dudina, D. V. Detonation spraying of TiO₂-Ag: controlling the phase composition and microstructure of the coatings / D. V. Dudina, S. B. Zlobin, V. Yu. Ulianitsky, O. I. Lomovsky, N. V. Bulina, I. A. Bataev, V. A. Bataev // Ceram. Trans. – 2012. – V.237. – P.161–169.*
323. *Dudina, D. V. Detonation spraying of TiO₂-Ag powders under a controllable atmosphere / D. V. Dudina, S. B. Zlobin, V. Yu. Ulianitsky, N. V. Bulina, A. L. Bychkov, O. I. Lomovsky // Proc. Intl. Thermal Spray Conference-2011, Hamburg, Germany, 2011. – P.526–530.*
324. *Kovaleva, M. Properties of detonation nanostructured titanium-based coatings / M. Kovaleva, Y. Tyurin, O. Kolisnichenko, M. Prozorova, M. Arsenko // J. Thermal Spray Technol. – 2013. – V.22. – P.518–524.*
325. *Liu, G. Dynamically controlled formation of TiN by combustion of Ti in air / G. Liu, K. Chen, H. Zhou, K. Ren, H. Jin, J. M. F. Ferreira // J. Amer. Ceram. Soc. – 2007. – V.90. – P.2918–2925.*
326. *Zhu, J. In-situ synthesis and microstructure of TiC-Fe₃₆Ni composite coatings by reactive detonation-gun spraying / J. Zhu, J. Huang, H. Wang, J. Xu, X. Zhao, H. Zhang // Mater. Lett. – 2008. – V.62. – P.2009–2012.*
327. *Röttger, A. HVOF Spraying of Fe-based MMC coatings with in situ formation of hard particles by hot isostatic pressing / A. Röttger, S. L. Weber, W. Theisen, B. Rajasekaran, R. Vaßen // J. Thermal Spray Technol. – 2012. – V.21. – P.344–354.*
328. *Kawakita, J. Dense titanium coatings by modified HVOF spraying / J. Kawakita, S. Kuroda, T. Fukushima, H. Karanoda // Surf. Coat. Technol. – 2006. – V.201. – P.1250–1255.*
329. *Smurov, I. External ballistics of powder under detonation spraying / I. Smurov, V. Ulianitsky, A. Shtertser, D. Pervushin // Proc. Intl. Thermal Spray Conf., USA, Las Vegas, 2009. – P.1117–1121.*
330. *Zhang, S. Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties / S. Zhang // Mater. Sci. Eng. A. – 1993. – V.163. – P.141–148.*
331. *Barhai, P. K. Study of the effect of plasma current density on the formation of titanium nitride and titanium oxynitride thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering /*

- P. K. Barhai, Neelam Kumari, I. Banerjee, S. K. Pabi, S. K. Mahapatra // Vacuum. – 2010. – V.84. – P.896–901.*
332. *Predel, B. C - Ti (Carbon -Titanium). B - Ba ... Cu - Zr Landolt-Börnstein - Group IV / B. Predel // Physical Chemistry, Volume 12B, Springer Berlin Heidelberg. – 2012. – P.147–149.*
333. *Rub, R. C. Metastable extensions of carbon solubility in nickel and cobalt / R. C. Rub, M. Cohen // Scripta Metall. – 1967. – V.1. – P.73–74.*
334. *Tanaka, T. Formation of metastable phases of Ni-C and Co-C systems by mechanical alloying / T. Tanaka, K. N. Ishihara, P. H. Shingu // Metall. Trans. A – 1992. – V.23. – P.2431–2435.*
335. *Воробьев, Г. М. Метастабильные фазы в системе Ni-C, полученные при нанесении покрытий методом детонации / Г. М. Воробьев, Т. П. Шмырева, Г. П.Брехаря, А. Д. Корнев // Физика и химия обработки материалов. – 1983. – №1. – С.68–72.*
336. *Bolokang, A. S. Novel synthesis of metastable HCP nickel by water quenching / A. S. Bolokang, M. J. Phasha // Mater. Lett. – 2011. – V.65. – P.59–60.*
337. *Rodríguez-González, V. Stabilization of hexagonal close-packed metallic nickel for alumina-supported systems prepared from Ni(II) glycinate / V. Rodríguez-González, E. Marceau, P. Beauniera, M. Chea, C. Train // J. Solid State Chem. – 2007. – V.180. – P.22–30.*
338. *Furlan, A. Crystallization characteristics and chemical bonding properties of nickel carbide thin film nanocomposites, / A. Furlan, J. Lu, L. Hultman, U. Jansson, M. Magnuson // J. Phys.: Condens. Matter – 2014. – V.26. – P.415501 (11 p.).*
339. *Schaefer, Z. L. Bridging hcp-Ni and Ni₃C via a Ni₃C_{1-x} solid solution: tunable composition and magnetism in colloidal nickel carbide nanoparticles / Z. L. Schaefer, K. M. Weeber, R. Misra, P. Schiffer, R. E. Schaak // Chem. Mater. – 2011. – V.23. – P.2475–2480.*
340. *Uma Devi, M. On the nature of phases in Al₂O₃ and Al₂O₃-SiC thermal spray coatings. Ceram. Int. – 2004. – V.30. – P.545–553.*
341. *Li, C.-J. Phase formation during deposition of TiO₂ coatings through high velocity oxy-fuel spraying / C.-J. Li, G. J. Yang, Y. Y. Wang, C.-X. Li, F.-X. Ye, A. Ohmori // Mater. Trans. – 2006. – V.47. – P.1690–1696.*
342. *Paz, Y. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview / Y. Paz // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2010. – V.99. – P.448–460.*

343. Martyanov, I. N. *Structural defects cause TiO₂-based photocatalysts to be active in visible light* / I. N. Martyanov, S. Uma, S. Rodrigues, K. J. Klabunde // *Chem. Comm.* – 2004. – Iss.21 – P.2476–2477.
344. Li, B. *Preparation and antibacterial properties of plasma sprayed nano-titania/silver coatings* / B. Li, X. Liu, F. Meng, J. Chang, C. Ding // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V.118. – P.99–104.
345. Gusev, A. A. *Ceramic electrodes based on Magneli phases of titanium oxides* / A. A. Gusev, E. G. Avvakumov, A. Zh. Medvedev, A. I. Masliy // *Sci. Sintering.* – 2007. – V.39. – P.51–57.
346. Cozzoli, P. D. *Role of metal nanoparticles in TiO₂/Ag nanocomposite-based microheterogeneous photocatalysis* / P. D. Cozzoli, E. Fanizza, R. Comparelli, M. L. Curri, A. Agostiano // *J. Phys. Chem. B* – 2004. – V.108. – P.9623–9630.
347. Nakajima, T. *Pulsed laser-induced oxygen deficiency at TiO₂ surface: Anomalous structure and electrical transport properties* / T. Nakajima, T. Tsuchiya, T. Kumagi // *J. Solid State Chem.* – 2009. – V.182. – P.2560–2565.
348. Jaworski, R. *Suspension plasma sprayed titanium oxide and hydroxyapatite coatings* / R. Jaworski, L. Pawlowski, C. Pierlot, F. Roudet, S. Kozerski, F. Petit // *Thermal Spray 2009: Proc. Intl. Thermal Spray Conf., B. R. Marple et al. (Eds.), 2007.* – P.156–161.
349. Koudriachova, M. *Geometry and ordering of defects in non-stoichiometric rutile* / M. Koudriachova // *Phys. Stat. Sol. C.* – 2007. – V.4. – P.1205–1208.
350. Li, J. F. *Crystalline orientation of plasma-sprayed TiO₂ coatings* / J. F. Li, C. X. Ding // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1998. – V.17. – P.1747–1749.
351. Onoda, M. *Phase transitions and the doping effect in Ti₃O₅* / M. Onoda, Y. Ogawa, K. Taki // *J. Phys.: Cond. Matter.* – 1998. – V.10. – P.7003–7013.
352. Ohkoshi, S. *Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition* / S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro // *Nature Chem.* – 2010. – V.2. – P.539–545.
353. Grass, V. *X-ray diffraction refinement of the crystal structure of anosovite prepared from leucoxene* / V. Grass, P. Istomin, L. Nazarova // *Cryst. Res. Technol.* – 2009. – V.44. – P.117–122.
354. Li, C. J. *Phase formation during deposition of TiO₂ coatings through high velocity oxy-fuel spraying* / C. J. Li, G. J. Yang, Y. Y. Wang, C. X. Li, F. X. Ye, A. Ohmori // *Mater. Trans.* – 2006. – V.47. – P.1690–1696.
355. Cinca, N. *Thermal spraying of transition metal aluminides: An overview* / N. Cinca, J. M. Guilemany // *Intermetallics* – 2012. – V.24. – P.60–72.

356. Hoshiyama, Y. *Composite deposits based on titanium aluminide produced by plasma spraying* / Y. Hoshiyama, H. Miyake, K. Murakami, H. Nakajima // *Mater. Sci. Eng. A* – 2002. – V.333. – P.92–97.
357. Olikier, V. E. *Formation of detonation coatings based on titanium aluminide alloys and aluminium titanate ceramic sprayed from mechanically alloyed powders Ti-Al* / V. E. Olikier, V. L. Sirovatka, I. I. Timofeeva, T. Ya. Gridasova, Ye. F. Hrechyshkin // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V.200. – P.3573–3581.
358. Dettenwanger, F. *Isothermal oxidation of α_2 -Ti₃Al* / F. Dettenwanger, M. Schütze // *Oxidation of Metals.* – 2000. – V.54. – P.121–138.
359. Carney, J. R. *Atmospheric effects on the combustion of detonating aluminized explosives* / J. R. Carney, J. S. Miller, J. C. Gump, G. I. Pangilinan // *AIP Conf. Proc.* – 2006. – V.845. – P.948–951.
360. Qian, Y. *Isothermal oxidation behavior of Ti₃Al-based alloy at 700-1000 C in air* / Y. Qian, M. Li, B. Lu // *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* – 2009. – V.19. – P.525–529.
361. Li, Z. *High-temperature corrosion of intermetallics* / Z. Li, W. Gao // In: Y. N. Berdovsky (Ed.), *Intermetallics research progress, USA, Nova Science Publishers, 2008.* – P.1–64.
362. Guo, B. *Microstructure and tribological properties of in situ synthesized TiN/Ti₃Al intermetallic matrix composite coatings on titanium by laser cladding and laser nitriding* / B. Guo, J. Zhou, S. Zhang, H. Zhou, Y. Pu, J. Chen // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2008. – V.480. – P.404–410.
363. Kothari, K. *Microstructure and mechanical properties of consolidated gamma titanium aluminides* / K. Kothari, R. Radhakrishnan, N. M. Wereley, T. S. Sudarshan // *Powder Metall.* – 2007. – V.50. – P.21–27.
364. Hirose, A. *Properties of in-situ nitride reinforced titanium-aluminide layers formed by reactive low pressure plasma spraying with nitrogen gas* / A. Hirose, K. Honda, K. F. Kobayashi // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1997. – V.222. – P.221–229.
365. Eklund, P. *The M_{n+1}AX_n phases: Materials science and thin-film processing* / P. Eklund, M. Bekers, U. Jansson, H. Högberg and L. Hultman // *Thin Solid Films.* – 2010. – V.518. – P.1851–1878.
366. Sonestedt, M. *Microstructure of high velocity oxy-fuel sprayed Ti₂AlC coatings* / M. Sonestedt, J. Frodelius, J. P. Palmquist, H. Högberg, L. Hultman, K. Stiller // *J. Mater. Sci.* – 2010. – V.45. – P.2760–2769.

367. Trache, R. *Thermally sprayed Ti_3SiC_2 and Ti_2AlC MAX-phase coatings* / R. Trache, R. Puschmann, C. Leyens, L.-M. Berger, B. Matthey, M. Herrmann // *Thermal Spray 2013: Proc. Int. Thermal Spray Conf.*, ASM International, 2013. – P.74–78.
368. Barsoum, M.W. *Thermal properties of Ti_3SiC_2* / M.W. Barsoum, T. El-Raghy, C. J. Rawn, W.D. Porter, H. Wang, E. A. Payzant, C. R. Hubbard // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1999. – V.60. – P.429–439.
369. Zhang, J. *Microstructure, mechanical and electrical properties of $Cu-Ti_3AlC_2$ and in situ $Cu-TiC_x$ composites* / J. Zhang, Y. C. Zhou // *J. Mater. Res.* – 2008. – V.23. – P.924–932.
370. Гавриленко, Т. П. О штифтовом методе измерения прочности связи термических покрытий / Т. П. Гавриленко, С. Б. Злобин, Ю. А. Николаев, В. Ю. Ульяницкий // *Упрочняющие технологии и покрытия.* – 2007. – №8. – С. 54–56.
371. Ульяницкий, В. Ю. *Физические основы детонационного напыления: дис. ... докт. техн. наук: 01.02.05* / Ульяницкий Владимир Юрьевич. - Новосибирск, 2001. - 256 с.
372. Asthana, R. *Materials science in manufacturing* / R. Asthana, A. Kumar, N. B. Dahotre. – Butterworth-Heinemann, 2005. – 656 p.
373. Inoue, A. *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys* / A. Inoue // *Acta Mater.* – 2000. – V.48. – P.279–306.
374. Ashby, M. F. *Metallic glasses as structural materials* / M. F. Ashby, A. L. Greer // *Scripta Mater.* – 2006. – V.54. – P.321–326.
375. Inoue, A. *New bulk metallic glasses for applications as magnetic-sensing, chemical and structural materials* / A. Inoue, N. Nishiyama // *MRS Bull.* – 2007. – V.32. – P.651–658.
376. Choi, P. P. *Al-La-Ni-Fe bulk metallic glasses produced by mechanical alloying and spark-plasma sintering* / P. P. Choi, J. S. Kim, O. T. H. Nguyen, D. H. Kwon, Y. S. Kwon, J. C. Kim // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. – V.449–451. – P.1119–1122.
377. Ishihara, S. *Consolidation of Fe–Co–Nd–Dy–B glassy powders by Spark-Plasma Sintering and magnetic properties of the consolidated alloys* / S. Ishihara, W. Zhang, H. Kimura, M. Omori, A. Inoue // *Mater. Trans.* – 2003. – V.44. – P.138–143.
378. Perrière, L. *Spark Plasma Sintering of a Zr-Based metallic glass* / L. Perrière, M. T. Thai, S. Tusseau-Nenez, M. Blétry, Y. Champion // *Adv. Mater. Eng.* – 2011. – V.13. – P.581–586.
379. Zou, J. *Brazing of Si_3N_4 with amorphous $Ti_{40}Zr_{25}Ni_{15}Cu_{20}$ filler* / J. Zou, Z. Jiang, Q. Zhao, Z. Chen // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2009. – V.507. – P.155–160.

380. Terajima, T. *Brazing of Cu with Pd-based metallic glass filler* / T. Terajima, K. Nakata, Y. Matsumoto, W. Zhang, H. Kimura, A. Inoue // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2008. – V.148. – P.128–131.
381. Naka, M. *Joining of silicon nitride using amorphous Cu-Ti filler metal* / M. Naka, T. Tanaka, I. Okamoto // *Trans. JWRI.* – 1987. – V.16. – P.83–90.
382. Lee, M. H. *Fabrication of Ni-Nb-Ta metallic glass reinforced Al-based alloy matrix composites by infiltration casting process* / M. H. Lee, J. H. Kim, J. S. Park, J. C. Kim, W. T. Kim, D. H. Kim // *Scripta Mater.* – 2004. – V.50. – P.1367–1371.
383. Harimkar, S. P. *Spark plasma sintering of amorphous-crystalline laminated composites* / S. P. Harimkar, T. Borkar, A. Singh // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2011. – V.528. – P.1901–1905.
384. Hajlaoui, K. *Plasticity induced by nanoparticle dispersions in bulk metallic glasses* / K. Hajlaoui, A. R. Yavari, A. LeMoulec, W. J. Botta, F. G. Vaughan, J. Das, A. L. Greer, Å. Kvick // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2007. – V.353. – P.327–331.
385. Hajlaoui, K. *Ductilization of BMGs by optimization of nanoparticle dispersion* / K. Hajlaoui, A. R. Yavari, J. Das, G. Vaughan // *J. Alloys Comp.* – 2007. – V.434-435. – P.6–9.
386. Inoue, A. *Unusual room-temperature compressive plasticity in nanocrystal-toughened bulk copper-zirconium glass* / A. Inoue, W. Zhang, T. Tsurui, A. R. Yavari, A. L. Greer // *Phil. Mag. Lett.* – 2005. – V.85. – P.221–229.
387. Hofmann, D. C. *Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility* / D. C. Hofmann, J.-Y. Suh, A. Wiest, G. Duan, M. Lind, M. D. Demetriou, W. L. Johnson // *Nature.* – 2008. – V.451. – P.1085–1090.
388. Глезер, А. Ф. *Аморфно-нанокристаллические сплавы* / А. М. Глезер, Н. А. Шурыгина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 452 с.
389. Tjong, S. C. *Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites* / S. C. Tjong, Z. Y. Ma // *Mater. Sci. Eng.* – 2000. – V.29. – P.49–113.
390. Kaczmar, J. W. *The production and application of metal matrix composite materials* / J. W. Kaczmar, K. Pietrzak, W. Wlosinski // *J. Mater. Proc. Tech.* – 2000. – V.106. – P.58–67.
391. Torralba, J. M. *P/M aluminum matrix composites: an overview* / J. M. Torralba, C. E. da Costa, F. Velasco // *J. Mater. Proc. Tech.* – 2003. – V.133. – P.203–206.
392. Thakur, S. K. *Improving mechanical performance of Al by using Ti as reinforcement* / S. K. Thakur, M. Gupta // *Composites Part A.* – 2007. – V.38. – P.1010–1018.

393. Xi, Y. L. *Titanium alloy reinforced magnesium matrix composite with improved mechanical properties* / Y. L. Xi, D. L. Chai, W. X. Zhang, J. E. Zhou // *Scripta Mater.* – 2006. – V.54. – P.19–23.
394. Slipenyuk, A. *Properties of P/M processed particle reinforced metal matrix composites specified by reinforcement concentration and matrix-to-reinforcement particle size ratio* / A. Slipenyuk, A. Kuprin, Y. Milman, V. Goncharuk, J. Eckert // *Acta Mater.* – 2006. – V.54. – P.157–166.
395. Pines, M. L. *Pressureless sintering of particle-reinforced metal–ceramic composites for functionally graded materials: Part I. Porosity reduction models* / M. L. Pines, H. A. Bruck // *Acta Mater.* – 2006. – V.54. – P.1457–1465.
396. Dudina, D. V. *Metal matrix composites reinforced with metallic glass particles: state of the art* / D. V. Dudina, K. Georgarakis, A. R. Yavari // In: J. Paulo Davim (Ed.), *Metal Matrix Composites, USA*, Nova Science Publishers, Inc., 2012. – P.1–30.
397. Cytron, S. J. *Method of making metallic glass-metal matrix composites* / S. J. Cytron // *US Patent 4562951*, 1986.
398. Jha, A. K. *Properties of composites of 2014 aluminum alloy with Ni-Mo-based metallic glass particles* / A. K. Jha, G. S. Upadhyaya, P. K. Rohatgi // *J. Mater. Sci.* – 1986. – V.21. – P.1502–1508.
399. Stawovy, M. T. *Processing of amorphous Fe-W reinforced Fe matrix composites* / M. T. Stawovy, A. O. Aning // *Mater. Sci.Eng. A.* – 1998. – V.256. – P.138–143.
400. Yavari, A. R. *Mechanical Properties of bulk metallic glasses* / A. R. Yavari, J. J. Lewandowski, J. Eckert // *MRS Bull.* – 2007. – V.32. – P.635–638.
401. Dudina, D. V. *A magnesium alloy matrix composite reinforced with metallic glass* / D. V. Dudina, K. Georgarakis, Y. Li, M. Aljerf, A. LeMoulec, A.R. Yavari, A. Inoue // *Comp. Sci. Tech.* – 2009. – V.69. – P.2734–2736.
402. Botta, W. J. F. *Consolidation of partially amorphous aluminum-alloy powders by severe plastic deformation* / W. J. Botta Filho, J. B. Fogagnolo, C. A. D. Rodrigues, C. S. Kiminami, C. Bolfarini, A. R. Yavari // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2004. – V.375-377. – P.936–941.
403. Zhang, X. L. *Metallic glass particle reinforced Al-based and (Al-Ni)-based metal matrix composites* / X. L. Zhang, J. X. Wang, Y. X. Sun, J. C. Liu // *Comb. Expl. Shock Waves.* – 2009. – V.45. – P.230–235.
404. Kim, J. C. *Synthesis and densification of Cu added Fe-based BMG composite powders by gas atomization and electrical explosion of wire* / J. C. Kim, H. J. Ryu, J. S. Kim, B. K. Kim, Y. J. Kim, H. J. Kim // *J. Alloys Comp.* – 2009. – V.483. – P.28–31.

405. Lee, M. H. *Mechanical behavior of metallic glass reinforced nanostructured tungsten composites synthesized by spark plasma sintering* / M. H. Lee, J. K. Lee, K. B. Kim, D. J. Sordélet, J. Eckert, J. C. Bae // *Intermetallics*. – 2010. – V.18. – P.2009–2013.
406. Dudina, D. V. *Cu-based metallic glass particle additions to significantly improve overall compressive properties of an Al alloy* / D. V. Dudina, K. Georgarakis, Y. Li, M. Aljerf, M. Braccini, A. R. Yavari, A. Inoue // *Composites Part A*. – 2010. – V.41. – P.1551–1557.
407. *ASM Handbook – Magnesium and magnesium alloys*, ASM International, 1999.
408. Dong, W. *Formation, thermal stability and mechanical properties of Zr-Nb-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses* / W. Dong, H. Zhang, W. Sun, B. Ding, Z. Hu // *Mater. Trans.* – 2006. – V.47. – P.1294–1298.
409. Kim, H. S. *On the rule of mixtures for predicting the mechanical properties of composites with homogeneously distributed soft and hard particles* / H. S. Kim, S. I. Hong, S. J. Kim // *J. Mater. Proc. Technol.* – 2001. – V.112. – P.109–113.
410. *ASM Handbook – Aluminum and aluminum alloys*, ASM International, 1993.
411. Inoue, A. *High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu–Zr–Ti and Cu–Hf–Ti ternary systems* / A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka // *Acta Mater.* – 2001. – V.49. – P.2645–2652.
412. Inoue, A. *Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic properties* / A. Inoue, B. Shen, H. Koshiba, H. Kato, A. R. Yavari // *Nature Mater.* – 2003. – V.2. – P.661–663.
413. Trojanova, Z. *Mechanical and fracture properties of an AZ91 magnesium alloy reinforced by Si and SiC particles* / Z. Trojanova, V. Gartnerova, A. Jager, A. Namesny, M. Chalupova, P. Palcek, P. Lukac // *Comp. Sci. Tech.* – 2009. – V.69. – P.2256–2264.
414. Khanra, A. K. *Comparative property study on extruded Mg–HAP and ZM61–HAP composites* / A. K. Khanra, H. C. Jung, K. S. Hong, K. S. Shin // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2010. – V.527. – P.6283–6288.
415. Zhang, Z. *Synthesis of nanocrystalline aluminum matrix composites reinforced with in situ Al-Ni-La amorphous particles* / Z. Zhang, B. Q. Han, D. Witkin, L. Ajdelsztajn, E. J. Lavernia // *Scripta Mater.* – 2006. – V.54 – P.869–874.
416. Tan, Z. H. *The compressive properties of 2024Al matrix composites reinforced with high content SiC particles at various strain rates* / Z. H. Tan, B. J. Pang, D. T. Qin, J. Y. Shi, B. Z. Gai // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2008. – V.489. – P.302–309.

417. Bauri, R. *Processing and compressive strength of Al–Li–SiC_p composites fabricated by a compound billet technique* / R. Bauri, M. K. Surappa. // *J. Mater. Proc. Tech.* – 2009. – V.209. – P.2077–2084.
418. Cai, J. *Effect of strain rate on the compressive mechanical properties of aluminum alloy matrix composite filled with discontinuous carbon fibers* / J. Cai, Y. Chen, V. F. Nesterenko, M. A. Meyers // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2008. – V.485. – P.681–689.
419. Ye, J. *Mechanical behaviour of an Al–matrix composite reinforced with nanocrystalline Al-coated B₄C particulates* / J. Ye, B. Q. Han, J. M. Schoenung // *Phil. Mag. Lett.* – 2006. – V.86. – P.721–732.
420. Dudina, D. V. *Crystallization of Ti₃₃Cu₆₇ metallic glass under high-current density electrical pulses* / D. V. Dudina, V. I. Mali, A. G. Anisimov, O. I. Lomovsky, M. A. Korchagin, N. V. Bulina, M. A. Neklyudova, K. Georgarakis, A. R. Yavari // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – V.6. – P.512–519.
421. Georgarakis, K. *Crystallization of Fe₈₃B₁₇ amorphous alloy by electric pulses produced by a capacitor discharge* / K. Georgarakis, D. V. Dudina, V. I. Mali, A. G. Anisimov, N. V. Bulina, A. Moreira Jorge Jr., A. R. Yavari // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Proc.* – 2015. – V.120. – P.1565–1572.
422. Buschow, K. H. J. *Thermal stability of amorphous Ti-Cu alloys* / K. H. J. Buschow // *Acta Metall.* – 1983. – V.31. – P.155–160.
423. Zaprianova, V. *Structure, crystallization and electrochemical corrosion behavior of amorphous Cu₆₆Ti₃₄ alloy* / V. Zaprianova, R. Raicheff, E. Gattef // *Cryst. Res. Technol.* – 1998. – V.33. – P.425–433.
424. Morón, C. *Crystallization study during DC Joule heating in amorphous ribbons* / C. Morón, F. Maganto, J. G. Zato, A. Garcia // *IEEE Trans Magnetics.* – 2002. – V.38. – P.2459–2461.
425. Fujita, T. *Coupling between chemical and dynamic heterogeneities in a multicomponent bulk metallic glass* / T. Fujita, P. F. Guan, H. W. Sheng, A. Inoue, T. Sakurai, M. W. Chen // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V.81. – P.140204 (4 p.).
426. Caron, A. *Structurally enhanced anelasticity in Zr-based bulk metallic glasses* / A. Caron, R. Wunderlich, K. L. Gu, H. J. Fecht // *Scripta Mater.* – 2011. – V.64. – P.946–949.
427. Suryanarayana, C. *Bulk metallic glasses* / C. Suryanarayana, A. Inoue. – CRC Press, Boca-Raton FL, 2010. – 565 p.
428. Duhamel, C. *Influence of fluxing in the preparation of bulk Fe-based glassy alloys* / C. Duhamel, K. G. Georgarakis, A. LeMoulec, A. R. Yavari, G. Vaughan, A. Baron, N. Lupu // *J. Alloys Comp.* – 2009. – V.483. – P.243–246.

429. Soliman, A.A. *Crystallization kinetics of melt-spun Fe₈₃B₁₇ metallic glass* / A. A. Soliman, S. Al-Heniti, A. Al-Hajry, M. Al-Assiri, G. Al-Barakati // *Thermochim. Acta.* – 2004. – V.413. – P.57–62.
430. Palumbo, M. *Driving forces for crystal nucleation in Fe–B liquid and amorphous alloys* / M. Palumbo, G. Cacciamani, E. Bosco, M. Baricco // *Intermetallics.* – 2003. – V.11. – P.1293–1299.
431. Inal, O. T. *High-temperature crystallization behaviour of amorphous Fe₈₀B₂₀* / O. T. Inal, L. Keller, F. G. Yost // *J. Mater. Sci.* – 1980. – V.15. – P.1947–1961.
432. Svec, P. *Formation of monophase Fe₂₃B₆-type alloy via crystallization of amorphous Fe–Ni–Nb–B system* / P. Svec, P. Svec Sr., J. Hosko, D. Janickovic // *J. Alloys Comp.* – 2014. – V.590. – P.87–91.
433. Liu, W. *Electric-field-enhanced crystallization of amorphous Fe₈₆Zr₇B₆Cu₁ alloy* / W. Liu, J. Tang, B. Huang, Y. Du // *J. Alloys Comp.* – 2006. – V.420. – P.171–174.
434. Tang, J. *Effect of electric field on the crystallization process of amorphous Fe₈₆Zr₇B₆Cu₁ alloy* / J. Tang, S. Li, X. Mao, Y. Du // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – V.38. – P.729–732.
435. Lomovsky, O. I. *Laser-induced reactions in layers of B₄C + Fe and B + C + Fe mixtures on a steel substrate* / O. I. Lomovsky, G. V. Golubkova, N. V. Bulina, I. Yadroitsev, I. Smurov // *Inorg. Mater.* – 2013. – V.49. – Iss.6. – P.564–567.
436. Bataev, I. A. *Non-vacuum electron-beam boriding of low-carbon steel* / I. A. Bataev, A. A. Bataev, M. G. Golkovsky, A. Yu. Teplykh, V. G. Burov, S. V. Veselov // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – V.207. – P.245–253.
437. Barinov, V. A. *Instability of the Fe₂₃B₆ phase during thermomechanical treatment* / V. A. Barinov, V. A. Tsurin, V. I. Voronin, V. T. Surikov // *The Physics of Metals Metallogr.* – 2009. – V.108. – P.50–58.
438. Ding, Y. *Nanoporous metals for catalytic and optical applications* / Y. Ding, M. Chen // *MRS Bull.* – 2009. – V.34. – P.569–576.
439. Luechinger, N. A. *Printable nanoporous silver membranes* / N. A. Luechinger, S.G. Walt, W. J. Stark // *Chem. Mater.* – 2010. – V.22. – P.4980–4986.
440. Рогачев, А. С. *Получение титановых материалов с градиентной пористостью методом электроискрового плазменного спекания* / А. С. Рогачев, Ю. Р. Колобов, С. Г. Вадченко, О. А. Голосова, С. А. Божко, Д. О. Московских // *Фундаментальные исследования.* – 2014. – №12. – С.947–951.
441. Ryan, G. *Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications* / G. Ryan, A. Pandit, D. P. Apatsidis // *Biomaterials.* – 2006. – V.27. – P.2651–2670.

442. Брестер, А. Е. Синтез пористого алюминиды железа FeAl методами электроискрового спекания и горячего прессования / А. Е. Брестер, Д. В. Дудина, А. Г. Анисимов, Б. Б. Бохонов, А. В. Ухина, И. Н. Сквородин, В. И. Мали, Н. Ф. Уваров // Химические технологии функциональных материалов: Материалы 2 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. шк.-конф., Алматы, 26–27 мая 2016. – С. 45–48.
443. Erlebacher, J. Evolution of nanoporosity in dealloying / J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki // *Nature*. – 2001. – V.410. – P.450–453.
444. Mukherji, D. Nano-structured materials produced from simple metallic alloys by phase separation / D. Mukherji, G. Pigozzi, F. Schmitz, O. Näth, J. Rösler, G. Kostorz // *Nanotechnology*. – 2005. – V.16. – P.2176–2187.
445. Dudina, D. V. Network distribution of reinforcements in composites produced by sintering: microstructure formation and influence on consolidation behavior and properties / D. V. Dudina, B. B. Bokhonov, A. K. Mukherjee // *J. Ceram. Soc. Japan*. – 2016. – V.124. – P.289–295.
446. Hakamada, M. Effect of sintering temperature on compressive properties of porous aluminum produced by Spark Plasma Sintering / M. Hakamada, Y. Yamada, T. Nomura, H. Kusuda, Y. Chen, M. Mabuchi // *Mater. Trans*. – 2005. – V.46. – P.186–188.
447. Kim, J.-S. A synthetic route for metal-ceramic interpenetrating phase composites / J.-S. Kim, Y.-S. Kwon, O. I. Lomovsky, M. A. Korchagin, V. I. Mali, D. V. Dudina // *Mater. Lett.* – 2006. – V.60. – P.3723–3726.
448. Kuyama, J. Nanometer-sized crystals formed by the mechanical alloying in the Ag-Fe system / J. Kuyama, H. Inui, S. Imaoka, S. Nasu, K. N. Ishihara, P. Shingu // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1991. – V.30. – P.L854–L856.
449. Bokhonov, B. B. Recrystallisation-accompanied phase separation in Ag-Fe and Ag-Ni nanocomposites: a route to structure tailoring of nanoporous silver / B. B. Bokhonov, D. V. Dudina // *RSC Adv*. – 2013. – V.3. – P.12655–12661.
450. Qiu, H. Dealloying Ag-Al alloy to prepare nanoporous silver as a substrate for Surface-Enhanced Raman Scattering: Effects of structural evolution and surface modification / H. Qiu, Z. Zhang, X. Huang, Y. Qu // *ChemPhysChem*. – 2011. – V.12. – P.2118–2123.
451. Jing, H. Antibacterial properties and corrosion resistance of Cu and Ag/Cu porous materials / H. Jing, Z. Yu, L. Li // *J. Biomed. Mater. Res. A*. – 2007. – V.87. – P.33–37.
452. Kataoka, N. Non-equilibrium crystalline Fe-Ag alloys vapour-quenched on liquid-nitrogen-cooled substrate / N. Kataoka, K. Sumiyama, Y. Nakamura // *J. Phys. F.: Met. Phys.* – 1988. – V.18. – P.1049–1056.

453. Rexicker, G. *The difficulty of isolating grain boundary components in the Mössbauer spectra of ball-milled materials: iron and iron-silver alloys* / G. Rexicker // *Solid State Comm.* – 2002. – V.122. – P.299–302.
454. Li, L. *High chemical reactivity of silver nanoparticles toward hydrochloric acid* / L. Li, Y.-J. Zhu // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V.303. – P.415–418.
455. Fu, Y. Q. *Characterization of spark plasma sintered Ag nanopowders* / Y. Q. Fu, C. Shearwood, B. Xu, L. G. Yu, K. A. Khor // *Nanotechnology.* – 2010. – V.21. – P.115707 (7 p.).
456. Yih, P. *A comparative study of the coated filler method and the admixture method of powder metallurgy for making metal-matrix composites* / P.Yih, D. D. Chung. // *J. Mater. Sci.* – 1997. – V.32. – P.2873–2882.
457. Yih, P. *Titanium diboride copper-matrix composites* / P.Yih, D. D. L. Chung. // *J. Mater. Sci.* – 1997. – V.32. – P.1703–1709.
458. López, M. *Performance and characterization of dispersion strengthened Cu–TiB₂ composite for electrical use* / M. López, D. Corredor, C. Camurri, V. Vergara, J. Jiménez // *Mater. Charact.* – 2005. – V.55. – P.252–262.
459. Tu, J. P. *Preparation and properties of TiB₂ nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing* / J. P. Tu, N. Y. Wang, Y. Z. Yang, W. X. Qi, F. Liu, X. B. Zhang, H. M. Lu, M. S. Liu // *Mater. Lett.* – 2002. – V.52. – P.448–452.
460. Kwon, Y.-S. *Microstructure of Cu-TiB₂ nanocomposite during Spark Plasma Sintering* / Y.-S. Kwon, J.-S. Kim, J.-J. Park, H.-T. Kim, D. V. Dudina // *Mater. Sci. Forum.* – 2004. – V.449-452. – P.1113–1116.
461. Kwon, Y.-S. *Spark plasma sintering of Cu-TiB₂ nanocomposite* / Y.-S.Kwon, H.-T. Kim, J.-S. Kim, D. V. Dudina // *In: Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic energy Sources, Proc. Int. Symp., March 19–22, 2004, Osaka, Japan, S. Miyake (Ed.), Elsevier, 2005. – P.293–296.*
462. Kwon, Y.S. *Cu-based nanocomposites produced by a non-equilibrium method* / Y. S. Kwon, J. S. Kim, P. P. Choi, J. H. Song, D. Dudina // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2005. – V.11. – P.103–109.
463. Lomovsky, O. I. *Formation of cold and detonation sprayed coatings from TiB₂-Cu nanocomposite powders produced by mechanical milling* / O. I. Lomovsky, D. V. Dudina, V. Yu. Ulianitsky, S. B. Zlobin, V. F. Kosarev, S. V. Klinkov, M. A. Korchagin, I. A. Rozhkov, D. H. Kwon, J. S. Kim, Y. S. Kwon // *Chem. Sust. Dev.* – 2007. – V.15. – P.197–201.

464. Bellosi, A. *Interfacial science in ceramic joining* / A. Bellosi, T. Kosmac, A. P. Tomsia – Springer Science & Business Media, 2013. – 480 p.
465. Dudina, D. V. *Reactions in a metal matrix: synthesis and properties of TiB₂-Cu nanocomposites* / D. V. Dudina, O. I. Lomovsky, M. A. Korchagin, V. I. Mali // *Chem. Sust. Dev.* – 2004. – V.12. – P.319–325.
466. Kwon, Y.-S. *Microstructure changes in TiB₂-Cu nanocomposite under sintering* / Y.-S. Kwon, D. V. Dudina, M. A. Korchagin, O. I. Lomovsky // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V.39. – P.5325–5331.
467. Nagarjuna, S. *Effect of Ti additions on the electrical resistivity of copper* / S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, D. S. Sarma // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1997. – V.225. – P.118–124.
468. Kim, J. S. *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. Kim, Y. S. Kwon, J. J. Park, C. K. Rhee // *J. Nanosci. Nanotech.* – 2010. – V.10. – P.252–257.
469. Kwon, D. H. *Properties of dispersion strengthened Cu-TiB₂ nanocomposites prepared by Spark Plasma Sintering* / D. H. Kwon, T. D. Nguyen, D. Dudina, J. S. Kim, Y. J. Yum, Y. S. Kwon // *Solid State Phenomena.* – 2007. – V.119. – P.63–66.
470. Kwon, D. H. *Thermal stability and properties of Cu-TiB₂ nanocomposites prepared by combustion synthesis and Spark Plasma Sintering* / D. H. Kwon, T. D. Nguyen, D. Dudina, J. W. Kum, P. P. Choi, J. S. Kim, Y. S. Kwon // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – V.534-536. – P.1517–1520.
471. Dudina, D. V. *Microstructure formation of particle-reinforced metal matrix composite coatings produced by thermal spraying* / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Yu. Ulianitsky // In: J. Paulo Davim (Ed.), *Metal Matrix Composites: Materials, Manufacturing and Engineering*, Berlin, Germany, De Gruyter, 2014. – P.103–122.
472. Батраев, И. С. *Формирование покрытий при детонационном напылении композиционных порошков с нанодисперсными включениями* / И. С. Батраев, А. И. Коваленко, Д. К. Рыбин, А. В. Ухина, Е. А. Черняев, А. А. Гридасова, Д. В. Дудина, М. А. Корчагин, В. Ю. Ульяницкий // *Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. VII Ставеровские чтения. Труды Всерос. научно-техн. конф. с международным участием, Красноярск, 22-23 октября 2015.* – С. 140–141.
473. Дудина, Д. В. *Образование субмикронных и наночастиц серебра при детонационном напылении порошков TiO₂-Ag* / Д. В. Дудина, С. Б. Злобин, В. Ю.

- Ульяницкий, О. И. Ломовский, А. Л. Бычков, И. А. Батаев, В. А. Батаев // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2011. – №3. – С.73–76.
474. Kong, C. J. *The microstructures of a thermally sprayed and heat treated Al–20 wt.%Sn–3 wt.%Si alloy* / C. J. Kong, P. D. Brown, S. J. Harris, D. G. McCartney // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2005. – V.403. – P.205–214.
475. Пат. № 2517121 Российская Федерация, А61L17/14 (2006.01), А61L31/00 (2006.01). Способ повышения качества хирургической нити / Титова М.А., Коптев В.Ю., Казанцева А.С., Шкиль Н.А., Бычков А.Л., Дудина Д.В., Ломовский О.И.; заявитель и патентообладатель ГНУ ИЭВСиДВ Россельхозакадемии, ИХТТМ СО РАН. - № 2012135915/15; заявл. 21.08.2012, опубл. 27.02.2014, Бюл. № 15, 7 с.
476. Пат. № 2532407 Российская Федерация, А61К33/38 (2006.01), А61К33/00 (2006.01), А61Р31/04 (2006.01). Препарат для лечения коров с субклиническим маститом и способ его применения / Титова М.А., Коптев В.Ю., Бычков А.Л., Дудина Д.В., Шкиль Н.А., Ломовский О.И.; заявитель и патентообладатель - ГНУ ИЭВСиДВ Россельхозакадемии, ИХТТМ СО РАН. - № 2013141865/15, заявл. 12.09.2013, опубл. 10.11.2014, Бюл. № 31, 13 с.
477. Сайт ООО «Элком» [Электронный ресурс] / Режим доступа:
<http://elcom.biz/articles/photocatalytic-coating/photocatalytic-coatings-applications>
478. Сайт группы компаний «ТИОН» [Электронный ресурс] / Режим доступа:
<https://tion.ru>
479. Аношин, В.А. Жаропрочные материалы на основе меди. Способы получения. Свойства. Применение / В.А. Аношин, В.М. Илюшенко, Р.В. Минакова, О.И. Баньковский, О.П. Василега, Е.П. Шалунов, А.Л. Матросов // *Электрические контакты и электроды*. – К.: ИПМ НАН Украины, 2010. – С. 212–219.
480. Сайт компании ООО «Диском-Сварка» [Электронный ресурс] / Режим доступа:
<http://discom-svarka.ru/dukм/>
481. Lomovsky, O. I. *Electric erosion strength of composites with a copper matrix containing titanium diboride particles* / O.I.Lomovsky, G.A.Shvetsov, V.I.Mali, D.V.Dudina, M.A.Korchagin A.G.Anisimov, G.V.Govubkova, V.M.Andreev // *Proc. Int. Workshop “High energy density hydrodynamics”*, Novosibirsk, 2004. – P.396–407.
482. Medvedovski, E. *Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. Part 1* / E. Medvedovski // *Ceram. Int.* – 2010. – V.36. – P.2103–2115.
483. Steinbrech, R.W. *Toughening mechanisms for ceramic materials* / R.W. Steinbrech // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1992. – V.10. –P.131–142.

484. White, R. M. *Mechanical properties and deformation mechanisms of B_4C - TiB_2 eutectic composites* / R. M. White, E. C. Dickey // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – V.34. – P.2043–2050.
485. Сайт компании SINTER LAND Inc. [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.sinterland.jp/en/r_contents/about.html
486. Сайт компании FCT Systeme GmbH [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.fct-systeme.de/en/content/Spark_Plasma_Sintertechnologie/~nm.19~nc.40/SPS-Technology.html
487. Lee, G. *Densification of zirconium nitride by spark plasma sintering and high voltage electric discharge consolidation: A comparative analysis* / G. Lee, M.S. Yurlova, D. Giuntini, E. G. Grigoryev, O. L. Khasanov, J. McKittrick, E. A. Olevsky // *Ceram. Int.* – 2015. – V.41. – P.14973–14987.
488. Chuvildeev, V. N. *Structure and properties of advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering* / V. N. Chuvildeev, D. V. Panov, M. S. Boldin, A. V. Nokhrin, Yu. V. Blagoveshchensky, N. V. Sakharov, S. V. Shotin, D. N. Kotkov // *Acta Astronautica.* – 2015. – V.109. – P.172–176.
489. Dudina, D. V. *Reactive Spark Plasma Sintering for the production of nanostructured materials* / D. V. Dudina, A. K. Mukherjee // In: S. Sinha, N. K. Navani (Eds.), *Nanotechnology Series, vol.4: Nanomaterials and Nanostructures, USA, Studium Press LLC*, 2013. – P.237–264.
490. Khasanov, O. L. *Influence of ultradispersed fraction of boron carbide powder on strength properties of the ceramics manufactured by SPS method* / O. L. Khasanov, E. S. Dvilis, A. O. Khasanov, Z. G. Bikbaeva, V. V. Polisadova, T. V. Milovanova // *Adv. Mater. Res.* – 2014. – V.872. – P.45–51.
491. Лямин, Ю. Б. Синтез керамики на основе боридов циркония и гафния методом искровоо плазменного спекания и исследование ее термоокислительной стойкости / Ю. Б. Лямин, В. З. Пойлов, Е. Н. Прямилова, А. А. Ефимов, В. И. Мали, А. Г. Анисимов // *Журнал неорганической химии.* – 2016. – Т.61. – С.160–166.
492. Оглезнев, Н. Д. Разработка композиционных материалов электродов-инструментов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для обработки металлических сплавов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / Оглезнев Никита Дмитриевич. – Пермь, 2015. – 137 с.
493. Сайт 5-го Международного научного семинара «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей», НИЯУ МИФИ,

- Москва, 28-31 августа 2016 [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://ptkm-mephi.ru>
494. Dudina, D. V. *Chemical aspects of Spark Plasma Sintering: possibilities and challenges of microstructure control of the synthesized materials* / D. V. Dudina // *Abstracts of 2nd Scientific Workshop “Advanced technologies of electromagnetic field-assisted consolidation of materials”*, Moscow, Russia, 2013. – P.10.
495. Дудина, Д. В. Особенности формирования микроструктуры материалов при электроискровом спекании без приложения давления / Д. В. Дудина, Б. Б. Бохонов, А. Г. Анисимов, В. И. Мали // Тезисы докладов 5-го Международного научного семинара «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей», Москва, 2016. – С.29–30.
496. Сайт научно-технической конференции «Современные электроимпульсные методы и технологии консолидации композиционных материалов: проблемы и перспективы», ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва, 12 октября 2016 [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://conf.viam.ru/conf/230/776>
497. Сайт международной конференции *Materials Science & Technology* [Электронный ресурс] / Режим доступа: www.matscitech.org
498. Dudina, D. V. *Porous materials by Spark Plasma Sintering using different approaches* / D. V. Dudina, V. I. Mali, A. G. Anisimov, A. V. Ukhina, A. E. Brester, B. B. Bokhonov // *Abstracts of Materials Science & Technology 2016* [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.programmaster.org/PM/PM.nsf/ViewSessionSheets?OpenAgent&ParentUNID=C01AB2B4CD5D3A8585257FA100835CD2>
499. Сайт конференции *Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure in conjunction with IMR Workshop on Advanced Materials Development and Their Applications by Using Spark Plasma Sintering and 19th SPS Forum* [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.goto.imr.tohoku.ac.jp/ja-ru/>
500. Dudina, D. V. *Synthesis and design of composite materials by reactive Spark Plasma Sintering* / D. V. Dudina, V. I. Mali, A. G. Anisimov // *Abstracts of Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure in conjunction with IMR Workshop on Advanced Materials Development and their Applications by Using Spark Plasma Sintering and 19th SPS Forum, Sendai, Japan, 2014.* – P.34–37.
501. Mali, V. I. *The origin of microstructural non-uniformities of Spark Plasma Sintered materials* / V. I. Mali, A. G. Anisimov, D. V. Dudina // *Abstracts of Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure in conjunction with IMR*

- Workshop on Advanced Materials Development and their Applications by Using Spark Plasma Sintering and 19th SPS Forum, Sendai, Japan, 2014. – P.20–21.*
502. Lagos, M. A. *Development of the ERS process for the fabrication of hardmetal parts / M. A. Lagos, I. Agote, J. M. Gallardo, J. M. Montes, T. Schubert, T. Weissgaerber, L. Prakash, C. Andreouli, V. Oikonomou, D. Lopez, J. A. Calero // Proc. World PM2016 Congress and Exhibition, World PM2016– HM – Processing I.*
503. Rizzo, S. *Joining of C/SiC composites by spark plasma sintering technique / S. Rizzo, S. Grasso, M. Salvo, V. Casalegno, M. J. Reece, M. Ferraris // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – V.34. – P.903–913.*
504. Yang, J. *Joining of 316L stainless steel by using spark plasma sintering method / J. Yang, J. Trapp, Q. Guo, B. Kieback // Mater. Design. – 2013. – V.52. – P.179–189.*
505. Grasso S. *Joining of beta-SiC by spark plasma sintering / S. Grasso, P. Tatarko, S. Rizzo, H. Porwal, C. Hu, Y. Katoh, M. Salvo, M. J. Reece, M. Ferraris // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – V.34. – P.1681–1686.*
506. Dong, H. *Microstructure and mechanical properties of SiC-SiC joints joined by spark plasma sintering / H. Dong, Y. Yu, X. Jin, X. Tian, W. He, W. Ma // Ceram. Int. – 2016. – V.42. – P.14463–14468.*
507. Wang, H. *Nano-hafnium diboride powders synthesized using a spark plasma sintering apparatus / H. Wang, S.-H. Lee, H.-D. Kim // J. Amer. Ceram. Soc. – 2012. – V.95. – P.1493–1496.*
508. Cui, G. *The manufacturing of high porosity iron with an ultra-fine microstructure via Free Pressureless Spark Plasma Sintering / G. Cui, X. Wei, E. A. Olevsky, R. M. German, J. Chen // Materials – 2016. – V.9. – P.495.*
509. Дудина, Д. В. *Использование установки электроискрового спекания для термической обработки порошковых и компактных материалов / Д. В. Дудина // Неорганические материалы – 2017. – Т.53. – №6. – С.673–678.*
510. Дудина, Д. В. *Электроискровое спекание смесей металлических порошков и композитов с металлическими матрицами: особенности формирования структуры и свойства спеченных материалов/ Д. В. Дудина // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2017. – №2. – С. 45–54.*
511. Demirskyi, D. *Consolidation of B₄C-TaB₂ eutectic composites by spark plasma sintering / J. Asian Ceram. Soc. – 2015. – V.3. – P.369–372.*
512. Demirskyi, D. *In situ fabrication of B₄C-NbB₂ eutectic composites by Spark Plasma Sintering / D. Demirskyi, Y. Sakka // J. Amer. Ceram. Soc. – 2016. – V.97. – P.2376–2378.*

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаю благодарность моим коллегам, принимавшим участие в данной работе на различных ее этапах:

- сотрудникам ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, д. х. н. О. И. Ломовскому, д. т. н. М. А. Корчагину, д. х. н. Б. Б. Бохонову, к. ф.-м. н. Н. В. Булиной, к. х. н. Г. В. Голубковой, С. Ю. Абрамову, А. В. Ухиной;
- сотрудникам Института гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, к. ф.-м. н. В. И. Мали, к. ф.-м. н. А. Г. Анисимову, д. т. н. В. Ю. Ульяницкому, И. С. Батраеву;
- сотрудникам Университета Калифорнии, Дэвис, США, проф. А. К. Мукерджи (*Prof. A. K. Mukherjee*) и д-ру Д. М. Халберту (*Dr. D. M. Hulbert*);
- сотрудникам Университета Ульсана, Южная Корея, проф. Я. С. Квону (*Prof. Y. S. Kwon*) и проф. Д. С. Киму (*Prof. J. S. Kim*);
- проф. К. Георгаракису (*Prof. K. Georgarakis*), Университет Крэнфилда, Великобритания;
- проф. А. Морейре (*Prof. A. Moreira Jorge J.*), Федеральный Университет Сан-Карлоса, Бразилия.

Выражаю благодарность Г. Н. Нестеровой, В. И. Березину и Н. А. Тукало (ИХТТМ СО РАН) за техническую поддержку экспериментальных исследований.

Выражаю благодарность проф. Е. А. Олевскому (*Prof. E. A. Olevsky*), Государственный Университет Калифорнии, Сан Диего, США, за участие в обсуждении результатов данной работы, касающихся вопросов электроискрового спекания.

Инициатором исследований композитов с металлическими матрицами, упрочненных частицами аморфных сплавов, был проф. А. Р. Явари (*Prof. A. R. Yavari*), Политехнический Университет, Гренобль, Франция.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

**АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ
РАБОТЫ В ООО «СПЕЦПОКРЫТИЕ»**

УТВЕРЖДАЮ:

Директор
ООО «НПО Спецпокрытие»
чл.-кор. РАН
д.т.н. М. В. Ненашев


«02» 03 2017г.


УТВЕРЖДАЮ:

Проректор
Новосибирского государственного
технического университета
по научной работе, д.т.н.,
профессор
А. Г. Вострецов


2017г.


АКТ

использования результатов диссертационной работы
Дудиной Д.В. в ООО «НПО Спецпокрытие»

Наше предприятие занимается нанесением детонационных покрытий на широкий спектр деталей машин и механизмов. Производится упрочнение бурового инструмента (шарошек) твердосплавным покрытием на основе карбида вольфрама и восстанавливаются изношенные детали нанесением слоев покрытий из различных металлов и сплавов.

Работы ведутся на компьютеризированном детонационном комплексе CCDS2000, разработанном в ИГиЛ СО РАН, в котором режимы напыления программируются с учетом результатов численных расчетов процесса взаимодействия частиц напыляемого порошка с продуктами детонации. Расчеты выполняются с использованием разработанного в ИГиЛ СО РАН численного пакета "ЛН", в котором химическое воздействие продуктов детонации на материал порошка не учитывается, хотя на практике приходилось сталкиваться и с декарбидизацией твердых сплавов, и с нежелательным окислением металлов, например, меди и титана. В этой связи диссертационная работа Дудиной Д.В., посвященная исследованию физико-химических процессов и процессов структурообразования при формировании композиционных материалов и покрытий методами неравновесных воздействий на порошковые материалы, представляет несомненный практический интерес.

Достоинством работы является детальное рассмотрение процессов, происходящих при детонационном напылении, с точки зрения протекания химических реакций напыляемых материалов с компонентами газовой атмосферы и их влияния на структуру и свойства покрытий. Для наших задач наиболее интересны результаты анализа поведения металлов (никеля и титана), а также данные по условиям детонационного напыления, в которых удается

минимизировать фазовые изменения в материале покрытий относительно исходных порошков для широкого спектра систем.

С использованием результатов исследований, проведенных Дудиной Д. В., нашему предприятию удалось повысить стабильность характеристик твердосплавных покрытий, а также оптимизировать номенклатуру порошковых материалов, применяемых для работ по восстановлению изношенных деталей, с существенным экономическим эффектом.

от ООО «НПО Спецпокрытие»
главный технолог, к.т.н.



И. В. Нечаев

от НГТУ
Профессор кафедры
материаловедения в машиностроении,
д.т.н., профессор



В. А. Батаев

Исполнитель работы



Д. В. Дудина

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ
РАБОТЫ В ООО «ЭТАЛОН»**

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор
ООО «ИВК Эталон»
Ю. П. Смольский


«15» 02 * 2017



УТВЕРЖДАЮ:

Проректор
Новосибирского государственного
технического университета
по научной работе, д.т.н., профессор
А. Г. Вострецов



2017 г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы
Дудиной Д. В. в ООО «ИВК Эталон»

ООО «ИВК Эталон» занимается упрочнением деталей оборудования для нефтегазовой промышленности (плунжеров насосов для НПЗ, шнеков для пульпонасосов, вертлюгов для механизма подъема буровых установок), а также разработкой и изготовлением узлов с упрочняемыми деталями (пробковых кранов, систем коммутации для насосных станций и др.). Для повышения износостойкости и защиты от коррозии применяется детонационное напыление на оборудовании, разработанном в ИГиЛ СО РАН. Наносятся покрытия из коррозионностойких сплавов и твердосплавных композитов на основе карбидов.

Качество получаемых при детонационном напылении покрытий существенно зависит от большого числа параметров, в частности, таких параметров процесса, как объем взрывчатой смеси и соотношение окислитель/топливо. Поэтому диссертационная работа Дудиной Д. В. имеет важное практическое значение. Экспериментальные данные о поведении материалов при детонационном напылении с изменяемыми в широком диапазоне параметрами позволяют существенно упростить оптимизацию режимов напыления в реальных производственных условиях для получения максимально возможных защитных свойств покрытия. В частности, на основе результатов исследований Дудиной Д. В. при напылении твердосплавных композиций задается соотношение окислитель/топливо, необходимое для предотвращения окисления карбидов, а в напылении антикоррозионных покрытий удалось добиться существенной экономии топлива за счет оптимизации температурного воздействия продуктов детонации на частицы порошка нержавеющей стали.

Следует отметить, что и в газопламенном, и высокоскоростном (High-Velocity Oxy-Fuel (HVOF)) напылении наблюдаются подобные процессы воздействия продуктов сгорания углеводородных топлив на частицы порошкового материала. Поэтому результаты

диссертационной работы Дудиной Д. В. представляются важными для разработки всего спектра технологий термического напыления покрытий, содержащих карбиды металлов, а также для совершенствования соответствующего технологического оборудования.

от ООО «ИВК Эталон»
Главный технолог



В.А.Лупанов

от НГТУ
Профессор кафедры
материаловедения в машиностроении,
д.т.н., профессор



В. А. Батаев

Исполнитель работы



Д. В. Дудина

ПРИЛОЖЕНИЕ В

**АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ
В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ**

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор
Новосибирского государственного
технического университета

д. т. н., профессор

Г. И. Расторгуев

«07» 04 2014 г.



использования результатов диссертационной работы докторанта

Дудиной Д. В. в учебном процессе

В процессе подготовки диссертационной работы докторантом Дудиной Диной Владимировной выполнены исследования закономерностей формирования фазового состава и структуры композиционных материалов и покрытий, получаемых в результате неравновесного компактирования порошков и воздействий импульсного характера. Исследованы структура, механические и функциональные свойства широкого спектра материалов, особенностью которых является присутствие наноразмерных кристаллитов, наноразмерных включений или метастабильных фаз. Выявлена роль химических процессов, происходящих *in situ* при электроискровом спекании и детонационном напылении порошков, в структурообразовании материалов. Результаты работы опубликованы в журналах из списка ВАК РФ, а также в зарубежных изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus.

Научные результаты, полученные Дудиной Д.В., используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете при реализации образовательных программ в области материаловедения (курсы «Технологические процессы производства изделий из материалов и наноматериалов», «Технология производства композиционных и порошковых материалов», «Функциональные нанокomпозиционные материалы и покрытия», «Износостойкие материалы и покрытия», «Высокоэнергетические процессы в технологии наноматериалов»).

Декан механико-технологического
факультета, к. т. н., доцент

В. В. Янпольский