

На правах рукописи

Дудина Дина Владимировна

**СИНТЕЗ ДИБОРИДА ТИТАНА В МЕДНОЙ МАТРИЦЕ
И РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СИСТЕМЫ TiB_2-Cu**

02.00.21-химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



**Новосибирск
2004**

Работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения
Российской Академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Ломовский Олег Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Исупов Виталий Петрович

доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Неронов Владимир Александрович

Ведущая организация: Московский государственный Институт стали и сплавов

Защита состоится 13 октября 2004 г. в 10⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и
механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, ул.Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии твердого
тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан 2 сентября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Шнейдер Шнейдер Т.П.
кандидат химических наук

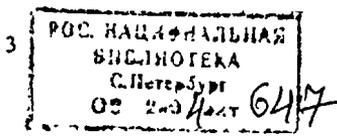
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Реакции образования керамической фазы, протекающие в металлических матрицах, лежат в основе получения многих композиционных материалов. Проведение реакций в металлических матрицах обусловлено стремлением получить мелкодисперсные частицы продукта и равномерное распределение их в матрице. В большинстве случаев продукты реакций в металлических матрицах состоят из частиц микронных размеров.

Несмотря на то, что данный подход реализуется многими авторами, имеется ограниченное число работ, посвященных исследованию влияния условий осуществления реакции на микроструктуру продукта и ее дальнейшую эволюцию при термическом или механическом воздействии. Исследования в данном направлении позволили бы определить возможности более эффективного управления такими реакциями - целенаправленного изменения размера и морфологии частиц-включений, их распределения в матрице, получения композитов требуемой микроструктуры, как в форме порошка, так и в форме компактного материала. Возможность регулировать размеры частиц образующегося соединения делает реакции в металлических матрицах перспективным методом для получения наноконпозиционных материалов, интерес к которым чрезвычайно возрос в последние годы.

Система TiB_2 -Cu может рассматриваться в качестве модельной для изучения реакции в металлической матрице, поскольку диборид титана является термодинамически наиболее стабильной фазой в системе. Интерес к системе TiB_2 -Cu с точки зрения материаловедения обусловлен удачным сочетанием свойств составляющих компонентов. Для меди характерна пластичность и высокие значения тепло- и электропроводности; диборид титана имеет высокие температуру плавления, твердость и абразивную способность, а также достаточно высокие для керамики значения тепло- и электропроводности, что позволяет создавать на основе данной системы высокопрочные проводящие материалы.

Одним из наиболее простых и удобных методов получения диборида титана из элементов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), использующий внутренние энергетические ресурсы системы. Высокая теплота образования диборида титана позволяет проводить его синтез в режиме СВС и в присутствии матрицы-разбавителя. В последнее время все большее внимание исследователей привлекают способы синтеза новых материалов путем объединения методов СВС и механической активации порошков в шаровых мельницах-активаторах. При использовании предварительной механической активации СВС осуществляется не в обычной смеси порошков, а в качественно новом материале - композиционной высокодефектной структуре; при этом фазовый состав и микроструктура продуктов существенно отличаются от таковых для неактивированных смесей. Последующая механическая



обработка продукта СВС реакции дает дополнительные возможности формирования наноструктуры композита, а в некоторых случаях и изменения фазового состава. Поэтому исследования физико-химических и микроструктурных особенностей реакций, проводимых указанным способом, является актуальным для химии твердого тела и материаловедения в целом.

Целью данной работы является исследование реакции синтеза диборида титана в присутствии медной матрицы при сочетании методов механической активации и СВС, определение путей эволюции наноструктуры материала в различных условиях компактирования и оценка возможностей практического применения синтезированных материалов.

В работе поставлены следующие задачи:

определение условий образования наночастиц диборида титана в медной матрице при проведении реакции сочетанием методов механической активации и СВС;

изучение эволюции наноструктуры порошкового композита TiB_2 -Cu при различных условиях компактирования, выбор методов, позволяющих сохранить наноструктурное состояние объемного материала;

исследование устойчивости компактного нанокomпозиционного материала TiB_2 -Cu к электрической эрозии в условиях сильноточного дугового разряда.

Научная новизна:

на примере синтеза диборида титана в медной матрице впервые установлены особенности СВС в механически активированной смеси компонентов в присутствии матрицы-разбавителя: расширение концентрационных пределов горения и снижение температуры горения по сравнению с неактивированными смесями, существование оптимальной продолжительности предварительной механической активации реагентов для протекания реакции горения с максимальной скоростью;

новыми являются результаты исследований микроструктурных изменений в композитах TiB_2 -Cu, содержащих значительную объемную долю наночастиц диборида титана, в зависимости от способа воздействия при компактировании;

впервые выявлены особенности эрозионных изменений в нанокomпозиционном материале TiB_2 -Cu в условиях сильноточного дугового разряда, обусловленные присутствием наноразмерных частиц диборида титана в медной матрице.

Практическая значимость. Разработанный на примере системы TiB_2 -Cu метод синтеза нанокomпозиционных порошков может быть реализован для систем с различными металлическими и интерметаллическими матрицами, содержащими керамические упрочняющие фазы, образующиеся в СВС-режиме.

Результаты исследований микроструктуры и механических свойств материалов, полученных различными методами компактирования, позволяют

рекомендовать условия, необходимые для создания на основе системы TiB₂-Cu материалов с заданными значениями твердости, прочности и пластичности.

Проведенные исследования процесса электрической эрозии компактных материалов указывают на перспективность нанокompозитов TiB₂-Cu в качестве электроэрозионностойких материалов в условиях высокоэнергетических воздействий.

На защиту выносятся:

влияние механической активации на параметры реакции СВС и микроструктуру продуктов в системе TiB₂-Cu;

способ синтеза нанокompозиционных порошков TiB₂-Cu сочетанием методов механической активации и СВС;

условия получения компактных материалов из порошковых нанокompозитов TiB₂-Cu с сохранением наноструктуры в объеме;

применение нанокompозитов TiB₂-Cu в качестве электроэрозионностойких материалов в условиях сильно точного дугового разряда.

Апробация **работы**. Результаты работы докладывались на следующих конференциях и семинарах: VI Международной конференции "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем" (Томск, 2002), IX International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials (Seoul, Korea, 2002), IX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Современные техника и технологии-2003" (Томск, 2003), X Международном тематическом семинаре Азиатско-тихоокеанской академии материалов и III конференции "Материалы Сибири" "Наука и технология наноструктурированных материалов" (Новосибирск, 2003), VII Korea-Russia International Symposium on Science and Technology (Ulsan, Korea, 2003), Международном семинаре "Мезомеханика: фундаментальные основы и приложения" (Томск, 2003), Международном семинаре "Гидродинамика высоких плотностей энергии" (Новосибирск, 2003), IV International Conference on Mechanochemistry and Mechanical alloying (Braunschweig, Germany, 2003), XLII Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс" (Новосибирск, 2004), II конференции "Young Scientists Day" (Самсунг, Новосибирск, 2004), International Conference "Mechanochemical synthesis and sintering" (Novosibirsk, 2004).

Публикации. По теме работы опубликовано 4 статьи в журналах, 9 работ в трудах и тезисах конференций.

Личный вклад. Личный вклад соискателя заключается в участии в постановке задачи, проведении экспериментов и обсуждении результатов. Эксперименты по взрывному компактированию проведены совместно с сотрудниками Института гидродинамики им. М.А.Лаврентьева СО РАН. Исследование механических свойств компактных материалов осуществляли в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы из 121 наименования, содержит 116 страниц, включая 35 рисунков и 6 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, указана новизна и практическая значимость полученных результатов.

В литературном обзоре (**первая глава**) представлены и обоснованы принципы реализуемого в работе подхода — синтеза соединения в металлической матрице, описаны имеющиеся в литературе способы получения композитов с металлической матрицей, представлен обзор литературы, раскрывающий перспективы сочетания методов механической активации и СВС для получения нанокomпозиционных материалов.

Во **второй главе** приведены и обсуждены результаты исследования особенностей реакции образования диборида титана из элементов, обусловленные присутствием медной матрицы-разбавителя, установлены факторы, определяющие микроструктуру результирующего композита, приведено обоснование применения механической активации при синтезе.

В третьей **главе** описаны пути эволюции наноструктуры композита при различных условиях компактирования, определены способы воздействия, позволяющие сохранить наноструктурное состояние в объемном материале, представлено сравнительное исследование микроструктуры компактных материалов, полученных из нанокomпозиционных порошков в различных условиях, и их механических свойств.

В **четвертой главе** приведены результаты исследования возможностей применения синтезированных композитов **TiB₂-Cu** в качестве материала для изготовления электродов, работающих в условиях сильноточного дугового разряда.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Литературный обзор

Обзор литературы показывает, что проведение реакций в матрицах используется как синтетический подход для получения дисперсных частиц, позволяющий управлять их размерами и морфологией, а при синтезе наночастиц - создавать для них защитную оболочку, предотвращающую их агрегацию и взаимодействие с окружающей средой.

Для материаловедения большое значение имеют системы с металлической матрицей, поскольку продуктами реакций в металлических матрицах являются композиционные материалы, содержащие дисперсные частицы, распределенные в объеме матрицы. Реакции в металлической матрице могут быть проведены различными способами. При введении реагентов в металлический расплав возникает проблема их смачивания жидким металлом;

различие в плотностях реагентов, продуктов и металла приводит к неравномерности распределения частиц в матрице. При твердофазном смешении равномерное распределение компонентов в смеси можно получить при любом соотношении их плотностей. Для получения наночастиц продукта необходимо получить высокий уровень смешения и взаимного диспергирования реагентов, что успешно реализуется при использовании методов механической активации порошковых смесей.

Для синтеза диборида титана в механически активированной смеси порошков реагентов и металла-матрицы рационально использовать СВС как метод, отличающийся малыми внешними энергетическими затратами, малыми временами синтеза и высокой чистотой получаемых продуктов. Описанные в литературе исследования процесса СВС в механически активированных смесях ограничиваются, в основном, рассмотрением двухкомпонентных систем. Отсутствуют данные о влиянии механической активации на параметры СВС и микроструктуру продуктов в системе с металлической матрицей-разбавителем.

Для получения компактного материала с заданной микроструктурой и свойствами из наноконпозиционных порошков необходим тщательный выбор метода и условий компактирования. Разработаны различные методы, позволяющие сохранить наноструктуру материала при консолидации. Тем не менее, эти методы не являются универсальными. Поэтому для их применения к конкретному материалу необходим поиск оптимальных условий компактирования и исследование микроструктурных изменений в объемном материале.

Одной из областей практического применения компактных композиционных материалов "медь-дисперсные частицы тугоплавких соединений" является изготовление электродов, устойчивых к электрической эрозии. Представляет интерес исследовать электроэрозийную стойкость материала TiB_2-Cu , содержащего нанодисперсные частицы диборида титана, и выявить особенности эрозийных процессов, протекающих в данном материале.

Таким образом, на основании литературного обзора была поставлена цель работы и сформулированы задачи исследования.

2. Синтез диборида титана в медной матрице объединением методов механической активации и СВС

Синтез диборида титана в медной матрице осуществляли в режиме СВС в механически активированной смеси порошков титана (99,5%, ПТОМ), меди (99,7%, ПМС-1) и аморфного бора (94%, В94, марка "А"). Мольное соотношение Ti и B во всех смесях составляло **1:2,1**. Исследовались смеси состава $(Ti-2,1B)+x$ масс.% Си, где $x=30\div 70$ - содержание меди. Механическую активацию смесей порошков проводили в планетарной шаровой мельнице с водяным охлаждением АГО-2 в энергонапряженном режиме при следующих параметрах: центробежное ускорение шаров 600 м-с², объем барабана 150 см³,

масса загрузки порошковой смеси 10 г, масса шаров 200 г, диаметр шаров — 5 мм, материал барабанов - сталь 40НХ, материал шаров - сталь ШХ15. Для предотвращения окисления реакционных смесей барабаны вакуум провалились и заполнялись аргоном до давления 0,3МПа. Механическую обработку продукта СВС-реакции проводили в мельнице АГО-2 при тех же условиях.

СВС-реакцию осуществляли в атмосфере аргона в прессованных из механически активированных смесей образцах плотностью 53-57% от теоретической и в образцах насыпной плотности. Горение в активированных составах инициировали при помощи нихромовой спирали, нагреваемой электрическим током. Поскольку для неактивированных смесей необходима более высокая температура инициирования реакции, использовали поджигающую смесь состава (Ti-2,1В)-35Масс.% Ni (температура горения 1600°С).

Для измерения скорости и температуры горения использовали расположенные на определенном расстоянии вольфрам-рениевые термопары диаметром 100 мкм. Сигналы от термопар записывались на шлейфовом осциллографе Н-117/1.

Фазовый анализ порошковых и компактных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $Co\ K\alpha$ излучения. Исследования микроструктуры композитов проводили при помощи электронных микроскопов JSM-T20 и JEM-2000 FX-II фирмы "JEOL".

Из данных рентгенофазового анализа следует, что в исследованном временном интервале механической активации (1-30 мин) порошковых смесей состава (Ti-2,1В)-60масс.% Си диборид титана не образуется (рис.1). Уширение рефлексов титана и меди на рентгенограммах со временем активации объясняется уменьшением размера зерна реагентов, накоплением микроискажений при деформации, а также образованием неоднородных по концентрации областей пересыщенных твердых растворов.

Из данных сканирующей электронной микроскопии (рис.2) следует, что в процессе механической активации из исходных элементных порошков образуются композитные частицы (агломераты) сложного строения. После 1-2 мин механической активации образец содержит крупные (50-100 мкм) и мелкие

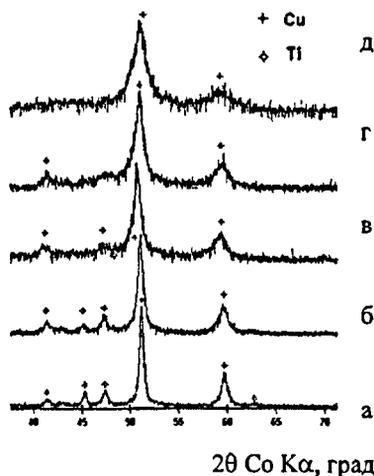


Рис. 1. Рентгенограммы механически активированных смесей состава (Ti-2,1В)-60масс.% Си: а-1 мин, б-2 мин, в-3 мин, г-5 мин, д-30 мин механической активации.

(10-20 мкм) агломераты. С увеличением времени механической активации до 5 мин распределение агломератов по размеру становится более равномерным, и образец состоит в основном из частиц размером 20-30 мкм. Отмечено, что с увеличением времени мехактивации от 1 до 5 мин поверхность агломератов становится более плотной. Просвечивающая электронная микроскопия (рис.3) свидетельствует о взаимном диспергировании реагентов на наноуровне.

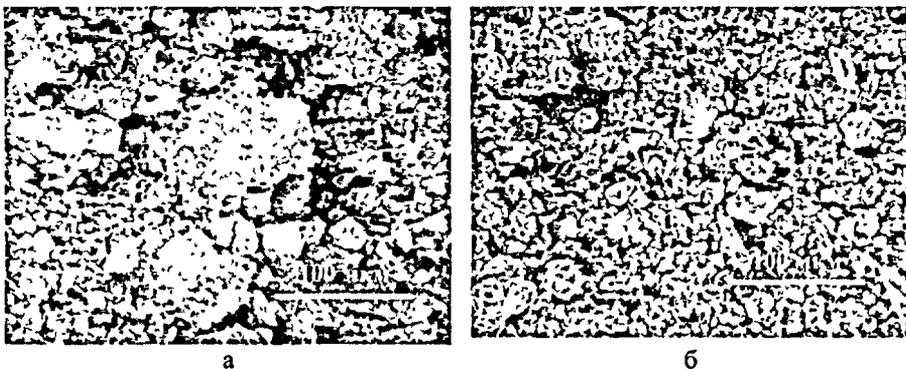


Рис.2. Микрофотографии композитных агломератов (Ti-2,1B)-60масс.% Си, образующихся в результате механической активации: а-1 мин, б-5 мин механической активации.



Рис.3. Микроструктура частиц механически активированной смеси (Ti-2,1B)-60масс.% Си (время активации 2 мин)

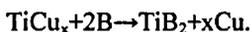
Таким образом, предварительная активация создает условия для протекания реакции взаимодействия титана и бора в системе композитных агломератов из хорошо перемешанных частиц с большой поверхностью раздела между исходными компонентами. Влияние предварительной механической активации продолжительностью 1-5 мин проявляется и в увеличении максимально возможного содержания меди в смесях, способных реагировать в СВС режиме, от 50 до 70 масс.%. В качестве основного состава для исследований был взят состав (Ti-2,1B)-60масс.% Си, соответствующий продукту TiB_2 -43 об%. Си.

Протекание СВС в системе обусловлено реакцией взаимодействия титана и бора в режиме горения:



Снижение температуры и скорости горения при увеличении содержания меди в смесях (рис.4) свидетельствует о том, что медь не участвует в поддержании волны горения в качестве реагента, а является разбавителем.

Продукт СВС-реакции является двухфазным и не содержит примесей интерметаллидов системы **Ti-Cu** (рис.5). Отсутствие интерметаллидов **Ti-Cu** в продуктах СВС, которые могут в небольших количествах образоваться в волне горения, объясняется тем, что в режиме догорания они реагируют с бором с образованием диборида титана:



Такие реакции термодинамически возможны. Согласно литературным данным и экспериментам, проведенным в данной работе, в смесях порошков интерметаллидов системы Ti-Cu и бора взаимодействие протекает при температурах 700-900°C с образованием диборида титана.

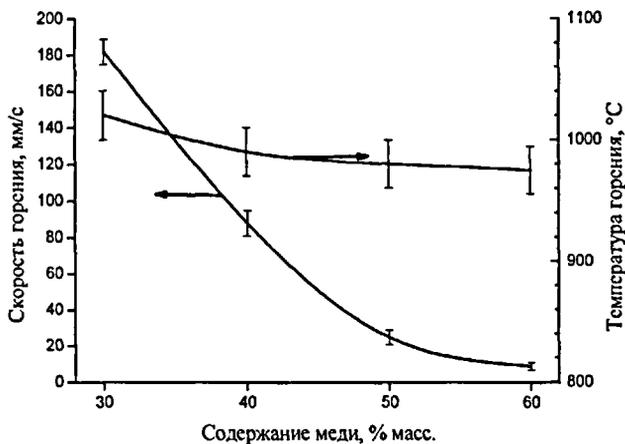


Рис.4. Зависимость скорости и температуры горения смесей насыпной плотности состава (Ti-2,1B)-x масс.% Си, механически активированных в течение 1 мин.

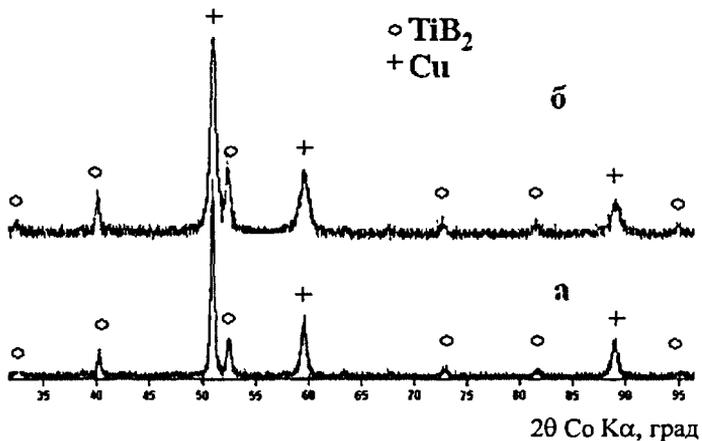


Рис.5. Рентгенограммы композита состава TiB_2 -60масс.%Си: а-продукт СВС-реакции, б-продукт СВС-реакции, механически обработанный в течение 5 мин.

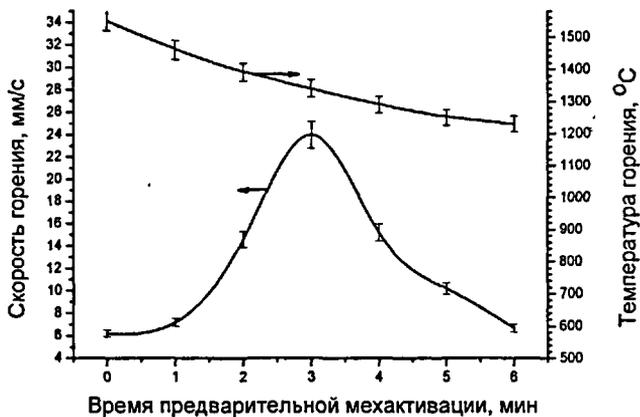


Рис.6. Зависимость скорости и температуры горения образцов, спрессованных из механически активированных смесей состава (Ti-2,1B)-60масс.% Си, от времени механической активации.

Существенно, что для механически активированных смесей зависимость скорости горения от времени активации описывается кривой с максимумом, как

для прессованных образцов (рис.6), так и для образцов насыпной плотности (рис.7). Увеличение скорости горения при малых временах механической обработки можно объяснить увеличением поверхности раздела фаз компонентов и накоплением высокой концентрации дефектов. Снижение скорости горения после максимума обычно связывают с образованием продуктов реакции уже в ходе механической обработки и "отравлением" ими реакционной смеси. В нашем случае диборид титана в процессе активации не образуется, однако, "отравление" может объясняться образованием других связанных форм исходных элементов, например, пересыщенных твердых растворов титана в меди и меди в титане. В режиме догорания твердые растворы также могут реагировать с бором с образованием диборида титана.



Рис.7. Зависимость скорости и температуры горения смеси состава (Ti-2,1В)-60масс.% Си от времени механической активации для образцов насыпной плотности.

Согласно литературным данным адиабатическая температура горения смеси Ti-2В составляет 3190 К, то есть приближается к температуре плавления диборида титана. Расчет адиабатической температуры горения для состава (Ti-2,1В)-60масс.% Си дает величину 2480 К, то есть теплоты реакции достаточно для того, чтобы нагреть медь выше температуры плавления. В реальных условиях температура горения меньше из-за теплопотерь в окружающую среду. Как видно из рис.6, 7, температура горения активированных составов (Ti-2,1В)-60масс.% Си снижается по сравнению с неактивированными. Для образцов насыпной плотности температура горения механически активированных смесей уменьшается существенно и не превышает температуру плавления меди. Полученные результаты показывают, что для увеличения дисперсности частиц

диборида титана в продукте следует проводить СВС в образцах насыпной плотности.

Существенное снижение температуры горения для образцов насыпной плотности является фактором, благоприятствующим образованию субмикронных частиц диборида титана. Продукт СВС в образцах насыпной плотности представляет собой пористые спеки или порошок, состоящий из частиц размером 50-100 мкм. На рис.8 представлена микроструктура продукта СВС в образцах насыпной плотности. Размер частиц диборида титана составляет 0,2-0,5 мкм. Согласно нашим экспериментам и литературным данным разбавление смеси порошков титана и бора медью без применения предварительной механической активации приводит к образованию в режиме СВС частиц диборида титана размером более 1 мкм.

Таким образом, полученная микроструктура продукта СВС-реакции образуется благодаря выбранному способу синтеза и не достижима без применения механической активации смеси.

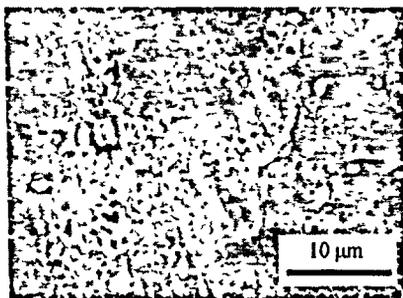


Рис.8. Микроструктура продукта СВС-реакции состава TiB_2 -43%об. Cu, время предварительной механической активации 2 мин, сканирующая электронная микроскопия.

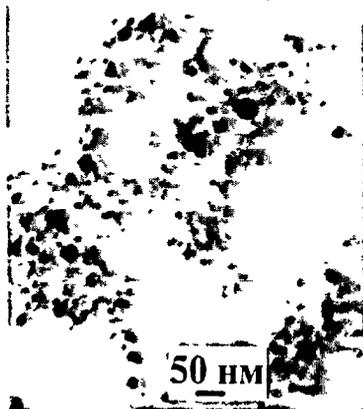


Рис.9. Микроструктура нанокompозита TiB_2 -43%об Cu.

Механическая обработка продукта СВС-реакции позволяет дополнительно диспергировать частицы диборида титана в матрице. Данные просвечивающей электронной микроскопии (рис.9) показывают, что размер частиц диборида титана в продукте СВС-реакции, обработанном в течение 5 мин, составляет 30-50 нм и практически не меняется с увеличением времени обработки.

Оценка размера кристаллитов по уширению линий диборида титана на рентгенограммах удовлетворительно согласуется с данными электронной микроскопии. Полученный нанокompозит имеет необычную структуру: в матрице распределены наноразмерные частицы, занимающие значительную объемную долю. Средний размер частиц нанокompозиционного порошка составляет 30-40 мкм.

Таким образом, осуществление реакции синтеза диборида титана описанным способом позволяет сочетать преимущества проведения реакции в матрице и объединения методов механической активации и СВС и дает в качестве результирующего продукта наноккомпозит TiB_2-Cu .

Следует отметить, что преимуществом трехстадийного получения наноккомпозитов является возможность изменения состава матрицы путем добавления необходимых количеств порошков металлов, а также введения функциональных добавок на стадии механической обработки продукта СВС-реакции.

Данная операция может быть использована для синтеза составов с повышенным содержанием металла-разбавителя, получение которых невозможно непосредственным СВС в матрице. На основе синтезированного композита можно получать составы со сложной матрицей. В данной работе таким способом получали композиты с содержанием меди более 70% масс, и композиты со смешанной матрицей $Cu-Ni$.

3. Эволюция микроструктуры наноккомпозита TiB_2-Cu при компактировании. Способы сохранения наноструктуры в объемном материале. Механические свойства компактных материалов

Установление закономерностей микроструктурных изменений композита при компактировании является необходимым этапом при выборе способа получения компактного материала с заданными свойствами. Для сохранения наноструктуры в объемном материале необходимо создать условия эффективного спекания и уплотнения с минимальным ростом зерен или частиц. Для определения таких условий были проведены исследования эволюции микроструктуры наноккомпозита TiB_2-Cu в условиях, сильно различающихся по способу и времени воздействия (термический отжиг, спекание методом электронно-лучевой порошковой металлургии (ЭЛПМ), спекание электрическим током, взрывное компактирование).

Микроструктуру компактов исследовали на полированных образцах. Использовали различные травители, в частности, водный раствор персульфата аммония (1:4). Механические испытания образцов проводили в условиях статического сжатия на испытательной машине Schenck-Sinus-100 со скоростью деформации 0.05 мм/мин. Образцы для испытаний вырезали в форме параллелепипедов методом электроэрозионной резки. Размер образцов составлял 4 2,3 2,3 мм³.

При спекании спрессованных таблеток состава $TiB_2-43об. \% Si$ при температуре, равной $0,7T_{плCu}$ (680°C) из наночастиц диборида титана формируются субмикроволокна (рис.10), образованные, по-видимому, вследствие движения наночастиц как целого в матрице и их агломерации. Движение частиц в матрице может быть обусловлено высокой при указанных

температурах подвижностью вакансий в меди, деформированной в процессе механической обработки продукта СВС-реакции.

При спекании спрессованных таблеток методом ЭЛПМ с участием жидкой фазы наблюдался рост кристаллов диборида титана до размера 2-3 мкм (рис.11); при этом компакты сохраняли существенную пористость (табл.1).

Процесс спекания электрическим током методом Spark Plasma Sintering (установка SPS-515S Sumitomo Coal Mining Co., Japan), включает одновременное действие на образец постоянного тока в импульсном режиме, температуры и давления. Импульсный режим воздействия способствует образованию локальных высокотемпературных точек в объеме образца и их перемещению в процессе спекания, а также быстрому охлаждению межчастичных контактов. Измеряемая в процессе нагрева и выдержки SPS-температура является температурой стенки прессформы; температура, развивающаяся в областях межчастичных контактов, зависит от структуры поверхности частиц и их проводимости и может быть существенно выше SPS-температуры.



Рис 10 Микроструктура компактного материала TiB_2 -43%об. Si после спекания при 680°C в течение 1 ч

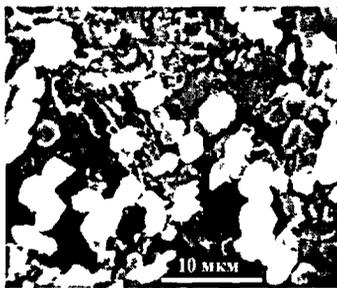


Рис 11. Ограниченные частицы диборида титана, образующиеся при перекристаллизации в медном расплаве

Таким образом, в реализующихся неравновесных условиях в интервале SPS-температур 700-950°C в композите TiB_2 -43%об. Si из наночастиц образуется жесткий каркас (рис.12), при этом размер частиц диборида титана увеличивается незначительно. Удаление меди электрохимическим травлением выявляет мелкозернистую структуру каркаса (средний размер зерна 100 нм).

Очевидно, в этом случае SPS-процесс может быть использован для получения компактных композитов с взаимопроникающими сетками фаз, составляя альтернативу традиционному методу получения таких материалов инфильтрацией пористой керамики металлическим расплавом.

При увеличении SPS-температуры плотность и твердость компактов растет при сохранении нанозернистой структуры каркаса. Плотность и твердость

компактов, полученных термическим отжигом спрессованных таблеток методом ЭЛПМ и SPS, приведены в таблице 1.



Рис.12. Каркас из диборида титана, формирующийся из наночастиц в процессе SPS-спекания композита TiB_2 -43об. Си: а-пористая структура из диборида титана, обнаруживаемая при электрохимическом удалении меди из поверхностного слоя компакта, б-микроструктура каркаса.

Таблица 1. Плотность и твердость компактов, спеченных термическим отжигом спрессованных таблеток, методом ЭЛПМ и SPS

Условия спекания (температура, время выдержки, давление)	Состав	Относительная плотность спекленных компактов, %	Твердость по Виккерсу, HV
Термический отжиг, 680°C, 3 ч	TiB_2 -43об.% Cu	64,0	96
ЭЛПМ	TiB_2 -43об.% Cu	63,5	118
ЭЛПМ	TiB_2 -67об.% Cu	67,0	106
ЭЛПМ	TiB_2 -82об.% Cu	76,0	92
SPS, 700°C, 5 мин, 70 МПа	TiB_2 -43об.% Cu	79,4	237
SPS, 800°C, 5 мин, 70 МПа	TiB_2 -43об.% Cu	83,0	332
SPS, 950°C, 0 мин, 50 МПа	TiB_2 -43об.% Cu	88,8	584
SPS, 950°C, 30 мин, 70 МПа	TiB_2 -43об.% Cu	93,9	673
SPS, 800°C, 5 мин, 50 МПа	TiB_2 - 82об.% (Cu-Ni, 80/20ат.%)	95,6	228

В композитах с содержанием наночастиц диборида титана менее 30об.% при спекании их электрическим током уже при SPS-температуре, равной 800°C,

происходит полное проплавление образца, сопровождающееся процессами роста частиц диборида титана до микронных размеров.

Для композита, матрица которого имеет более высокую температуру плавления, при тех же условиях спекания удается уменьшить интенсивность кристаллизационных процессов. Так, размер частиц диборида титана в компактном материале TiB_2 -82об.% (Cu-Ni, 80/20 ат.%), спеченном методом SPS, составляет 0,3-0,5 мкм.

Наличие жесткого керамического каркаса в компактах TiB_2 -43об.% Си, спеченных методом SPS, определяет высокие значения твердости и прочности материала при сравнительно низкой пластичности (рис.13, кривая 1). Анализ кривых течения образцов, спеченных методом ЭЛПМ (рис.13, кривые 2-4), показывает, что существенного увеличения пластичности можно достичь снижением концентрации диборида титана. Низкая

твердость ЭЛПМ-ком пактов объясняется недостаточным уплотнением материала при спекании; невысокие прочностные характеристики и их немонотонная зависимость от концентрации диборида титана обусловлены ростом частиц диборида титана, а также недостаточным смачиванием в системе жидкая медь-диборид титана.

Улучшенными механическими свойствами обладают материалы TiB_2 -82об.% (Cu-Ni, 80/20 ат.%), спеченные методом SPS. Они проявляют высокую пластичность (8%) и прочность (1267 МПа) вследствие повышения смачивания в системе при добавлении никеля.

Для получения компактов взрывным методом использовали компактирование порошков в ампуле с центральным стрежнем. Метод взрывного компактирования

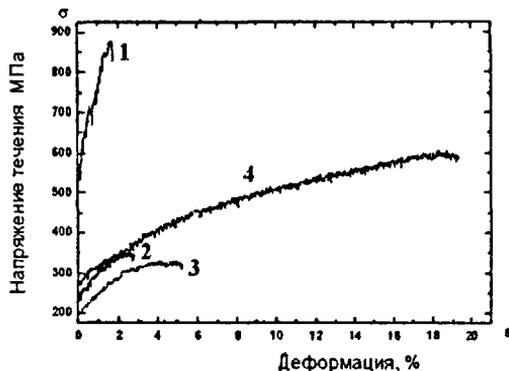


Рис 13 Кривые течения компактов 1-SPS-компакт TiB_2 -43об % Си, 2- ЭЛПМ TiB_2 -43об % Си, 3-ЭЛПМ TiB_2 -67об % Си, 4-ЭЛПМ TiB_2 -82об % Си



РИС 14 Микроструктура компакта TiB_2 -82об % Cu, полученного взрывным компактированием

оказывается эффективным как для сохранения наноразмера частиц диборида титана, так и для получения высокоплотных компактов во всей области составов благодаря высоким давлениям (ЗГПа), развиваемым в волне, и отсутствию жидкой фазы.

При металлографических исследованиях микроструктуры компактов не было обнаружено кристаллов или агломератов, характерных для образцов, в которых происходили процессы рекристаллизации и роста частиц диборида титана. Компакты, полученные взрывным способом, имеют плотность, близкую к теоретической (более 98%), и характеризуются однородным строением, наследующим структуру композиционных агломератов порошка (рис.14).

4. Электроэрозионная устойчивость нанокomпозиционных компактов TiB_2 -Cu

Методом взрывного формования из нанокomпозиционных порошков были получены электроды состава TiB_2 -82об.% Си. Электроэрозионные испытания проводили в условиях сильноточного дугового разряда на модели коаксиального ускорителя при времени импульса 50 мкс и максимальном токе 180 кА. Установлено, что потери массы нанокomпозиционного материала при эрозии в 10 раз меньше соответствующих значений для компактной меди. Химический анализ продуктов уноса показал наличие в нем следовых количеств титана, что указывает на преимущественное удаление меди при эрозионном уносе. На поверхности электрода вследствие испарения меди формируется пористый слой толщиной 30-50 мкм.

Структура поверхности (рис.15) свидетельствует о том, что участки расплава в процессе эрозии не образуются, поэтому на поверхности отсутствуют каплеобразные выступы, всегда имеющиеся на электродах из чистой меди и приводящие к быстрому снижению ресурса работы. Существенным является тот факт, что размер пятна дуги для композиционных материалов увеличивается на порядок, снижая тем самым локальные плотности эрозионных токов.



Рис.15 Поверхность электрода TiB_2 -82об.% Си после электроэрозионных испытаний.

Присутствие наночастиц включений создает на поверхности материала высокую плотность дефектов, которые являются центрами аномальной эмиссии электронов. В результате этого в процессе образования дуги оказывается задействованной большая доля поверхности электрода.

Таким образом, переход от металлической меди к нанокomпозиционным электродным материалам приводит к кардинальным изменениям механизма деградации в условиях эрозии. Электроды из нанокomпозиционного материала TiB_2 -Cu характеризуются малыми потерями массы при эрозии, сохраняют свою форму в условиях дугового разряда и имеют повышенный ресурс работы.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез диборида титана в медной матрице методом СВС в механически активированной смеси порошков титана, бора и меди. Установлено, что продукт химической реакции в матрице представляет собой частицы диборида титана размером 0,2-0,5 мкм. Максимальную скорость реакции горения в системе заданного состава обеспечивает оптимальное время предварительной механической активации. Установлено, что использование предварительной механической активации позволяет увеличить концентрацию меди в порошковых смесях, в которых возможна реализация устойчивой волны СВС, от 50 до 70 масс.%.

2. На примере системы TiB_2 -Cu разработан способ получения нанокomпозитов с металлической матрицей методом СВС в сочетании с предварительной механической активацией исходных элементных порошков в планетарной шаровой мельнице и механической обработкой продукта СВС-реакции. Обосновано применение методов механической обработки при синтезе композита и проведение реакции СВС в образцах насыпной плотности. Предварительная активация обеспечивает в системе Ti-B-Cu взаимное диспергирование реагентов, а также создает условия для горения при более низких температурах, что благоприятствует образованию мелкодисперсных (субмикронных) частиц диборида титана в продукте СВС-реакции. Последующая механическая обработка СВС-продукта приводит к диспергированию частиц диборида титана в матрице до 30-50 нм.

3. Сохранение наноразмерности диборида титана и достижение высокой плотности компактного материала обеспечивается при одновременном действии на образец давления и температуры, исключающих плавление медной матрицы. Наличие жидкой фазы при спекании приводит к агломерации и существенному росту частиц диборида титана. Плотные компакты с сохранением размера частиц диборида титана получены спеканием постоянным током в импульсном режиме и взрывным компактированием. Наноструктурные компактные материалы, спеченные электрическим током, характеризуются повышенными значениями прочности.

4. Нанокomпозиционные электроды состава TiB_2 -82об.% Си проявляют 10-кратное увеличение стойкости к электрической эрозии в условиях сильноточного дугового разряда по сравнению с электродами из компактной меди. Выявлены особенности эрозионного поведения нанокomпозиционных

электродов, обусловленные присутствием наночастиц, распределенных в медной матрице: увеличение в 10 раз размера пятна дуги по сравнению с медными электродами и отсутствие расплава на поверхности электрода и капельного уноса меди. Нанокпозиционные электроды TiB_2 -82об.% Си сохраняют свою форму и размеры после электрической эрозии благодаря образованию на их поверхности пористого обедненного медью слоя толщиной 30-50 мкм.

Содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Дудина Д.В., Корчагин М.А., Ломовский О.И., Кwon Я.-С. Применение методов механической обработки для *in situ* синтеза TiB_2 -Cu наноккомпозита// Труды VI Всероссийской (Международной) Конференции "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем". — Москва, 2002.-С.145-148.
2. Kwon Y.S., Dudina D.V., Korchagin M.A., Lomovsky O.I. Solid-state synthesis of titanium diboride in copper matrix// J.Metastable and Nanocrystalline Materials. -2003. - V.15-16. - P.253-258.
3. Ляхов Н.З., Панин В.Е., Дудина Д.В., Корчагин М.А., Ломовский О.И., Гриняев Ю.В., Дураков В.Г., Панин С.В., Почивалов Ю.И. Разработка конструкционных материалов на основе порошковых наноккомпозитов//Физическая Мезомеханика. — 2003. - Т.6. - №2. - С.63-76.
4. Dudina D.V., Panin V.E., Korchagin M.A., Lomovsky O.I., Panin S.V., Grinyaev Yu.V., Durakov V.G., Pochivalov Yu.L., Lyakhov N.Z. Microstructure evolution of TiB_2 -Cu nanocomposite during consolidation and mechanical properties of bulk material//Proceedings of X Topical Seminar and III Conference "Materials of Siberia" "Nanoscience and technology". - Novosibirsk, 2003.- P.90-91.
5. Dudina D.V., Lomovsky O.I., Korchagin M.A., Kwon Y.S. TiB_2 -Cu interpenetrating phase composites produced by Spark-Plasma Sintering// Proceedings of the 7th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology. - Ulsan. - 2003. - P.47-50.
6. Kwon Y. S., Dudina D.V., Lomovsky O.I., Korchagin M.A., Kim J.S. TiB_2 -Cu interpenetrating phase composites produced by Spark-Plasma Sintering//J.Korean Powder Metallurgy Institute. - 2003. - V.10. - №3 - P.168-171.
7. Lomovsky O.I., Golubkova G.V., Dudina D.V., Andreev V.M., Mali V.I., Anisimov A.G., Shvetsov G.A. Mechanochemical synthesis of high energy density nanomaterials//Abstracts of International Workshop "High energy density hydrodynamics". - Novosibirsk, 2003. - P.52.
8. Panin V.E., Dudina D.V., Korchagin M.A., Lomovsky O.I., Panin S.V., Grinyaev Yu.V., Durakov V.G, Pochivalov Yu.L, Lyakhov N.Z. Formation

- of titanium diboride fibers during annealing of TiB₂-Cu nanocomposite//Book of Abstracts of the International Workshop "Mesomechanics: Fundamentals and Applications" (MESO'2003) and VII International Conference "Computer-Aided. Design of Advanced Materials and Technologies". - Tomsk, 2003. - P.85-86.
9. Kwon Y.-S., Dudina D.V., Korchagin M.A., Lomovsky O.I. Microstructure changes in TiB₂ nanocomposite under sintering//Abstracts of IV International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying. - Braunschweig, 2003.-P.81.
 - 10.Kwon Y.-S., Kim J.-S., Park J.-J., Kim H.-T., Dudina D.V. Microstructure of Cu-TiB₂ nanocomposite during Spark Plasma Sintering//Mater.Sci.Forum. - 2004.- V.449-452.-P.I 113-1116.
 - П.Дудина Д.В. Процессы в нанокompозите TiB₂-Cu в условиях электрической эрозии//Материалы XLII Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс": Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии, Новосибир. гос.ун-т. - Новосибирск, 2004. - С.3-4.
 - 12.Dudina D.V., Lomovsky O.I., Korchagin M.A., Mali V.I., Kwon Y.S., Kim J.S. Comparative study of microstructures of bulk TiB₂-Cu composites sintered by different techniques//Abstracts of International Conference "Mechanochemical synthesis and sintering". - Novosibirsk, 2004. -С.101.
 - 13.Dudina D.V., Lomovsky O.I., Korchagin M.A., Mali V.I., Kwon Y.S., Kim J.S. Cu-based bulk nanocomposites produced by-non-equilibrium consolidation: a good outlook for erosion resistant materials//Abstracts of International Conference "Mechanochemical synthesis and sintering". - Novosibirsk, 2004. - С.79.

Подписано к печати "12" августа 2004г.
Формат бумаги 60x84 1/16. Объем 2 печ. л.
Тираж 100 экз. Заказ № 1301.
Отпечатано "Документ-Сервис", 630090,
Новосибирск, Институтская 4/1, тел. 356-600

04 - 16155