

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)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Новосибирск-2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования
«Новосибирский государственный технический университет»

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор **Батаев Владимир Андреевич**

Официальные оппоненты:

Гуревич Леонид Моисеевич, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», заведующий кафедрой «Материаловедение и композиционные материалы»

Пугачева Наталия Борисовна, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории микромеханики материалов

Буякова Светлана Петровна, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Защита состоится 14 декабря 2017 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.173.13 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» по адресу: 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» и на сайте www.nstu.ru.

Автореферат разослан «___» октября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических
наук, доцент



А. Г. Тюрин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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. 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). 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 микрострукту-

рой», 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), 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). 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), 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 $TiO_2-2,5об.\%Ag$ 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 оборудо-

дование 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 автоматизации и электротехники 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 Devel-*

opment 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 конференция «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 индексируется 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.

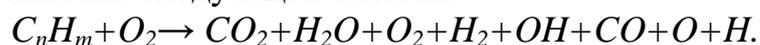
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована ее актуальность, приведены формулировки цели и задач исследований, представлены теоретическая и практическая значимость, научная новизна работы, сформулированы защищаемые положения.

В первой главе «Процессы неравновесного компактирования порошков и импульсные воздействия для получения композиционных материалов и покрытий» представлен обзор литературы по тематике диссертации. Рассмотрены физические основы процессов электроискрового спекания (*Spark Plasma Sintering (SPS)*), обработки единичными импульсами электрического тока, горячего прессования с использованием индукционного нагрева, а также формирования покрытий в условиях импульсных термических и динамических воздействий при детонационном напылении порошков. Неравновесный характер процессов определяется малыми временами термического, механического или электромагнитного воздействия на материалы.

Принцип электроискрового спекания заключается в пропускании импульсов постоянного электрического тока длительностью 3 мс через пуансоны и прессформу из проводящих материалов; в случае проводящих образцов электрический ток проходит и через спекаемый компакт. Применение электроискрового спекания позволяет осуществлять быстрое спекание материалов, свести к минимуму процессы роста зерна и нежелательные межфазные взаимодействия, а также осуществлять *in situ* синтез композиционных материалов одновременно с консолидацией.

Изложены физические основы детонационного напыления как метода нанесения покрытий и импульсного воздействия на материалы. При детонационном напылении возможность контроля состава и структуры покрытий определяется уровнем контроля параметров напыления, поэтому уделено внимание особенностям конструкции установки детонационного напыления *Computer-Controlled Detonation Spraying CCDS2000*, использованной в данной работе. Возможность контроля и варьирования объема взрывчатой смеси в стволе детонационной пушки и соотношения кислород/топливо позволяет изменять степень теплового и химического воздействия продуктов детонации на частицы напыляемого порошка. 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 $800 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$. Реакция горения в процессе детонации топлива может быть описана следующей схемой:



В таблице 1 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. Возможность гибкого изменения параметров напыления позволяет обнаружить и исследовать широкий спектр химических взаимодействий и чувствительность ряда материалов к небольшим изменениям параметров напыления.

Таблица 1 – Состав продуктов детонации для смесей $C_2H_2+O_2$ различной стехиометрии (здесь и далее приведены мольные соотношения O_2/C_2H_2)

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

Проведен анализ известных из литературных данных особенностей процессов компактирования, сопряженного с химическими превращениями. Уделено внимание механической обработке порошков в высокоэнергетических мельницах как способу подготовки порошковых материалов, позволяющему в сочетании с неравновесным компактированием получать материалы со структурами, не достижимыми другими методами. Обсуждены перспективы применения электроискрового спекания и детонационного напыления для создания новых материалов для современного машиностроения и других областей техники.

На основе проведенного обзора сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе «Закономерности физико-химических процессов и морфологических изменений в масштабе отдельных частиц при электроискровом спекании» описаны постановка и результаты экспериментальных исследований, направленных на определение присутствия вещества в состоянии плазмы в пространстве между частицами в процессах электроискрового спекания. С помощью оптоволоконного датчика, защищенного чехлом из боросиликатного стекла (рисунок 1), 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 при электроискровом спекании в пространстве между частицами отсутствует плазменное состояние вещества, а определяющим фактором в формировании структуры спекаемых материалов является режим нагрева, создаваемый импульсным электрическим током.

На примере спекания частично окисленного порошка никеля было показано, что в условиях, обычно используемых для компактирования металлических порошков методом электроискрового спекания, удаление оксидных пленок с поверхности частиц происходит за счет восстановления оксидов углеродом в условиях контакта спекаемого материала с графитовой фольгой. Оксидные пленки сохраняются, если между компактом и элементом графитовой оснастки присутствует барьерный слой (медная фольга), из чего следует, что удаление оксидных пленок не связано с непосредственным действием электрического тока.

Специфических эффектов действия электрического тока, проходящего через порошковый компакт, следует ожидать в тех случаях, когда контакты между частицами не полностью сформированы. Поэтому 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, представленную на рисунке 2. Во время спекания верхний пуансон находился в постоянном контакте с образцом.

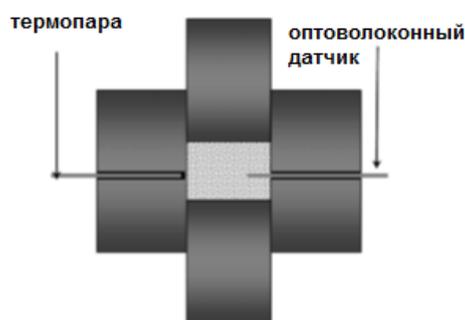


Рисунок 1 – Схема экспериментов для определения присутствия плазменного состояния вещества в объеме пористого компакта при электроискровом спекании методом *in situ* атомно-эмиссионной спектроскопии

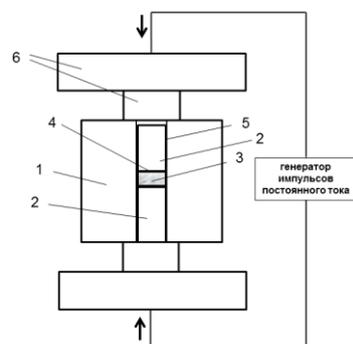


Рисунок 2 – Сборка, применяемая для спекания образцов без приложения давления: 1 – графитовая пресс-форма, 2 – короткие графитовые пуансоны, 3 – образец, 4, 5 – защитная фольга, 6 – графитовые диски.

Из большого числа работ известно, что электроискровое спекание позволяет сохранять размер зерна порошковых материалов при консолидации или получать компакты в условиях ограниченного роста зерен. В данной работе впервые было зафиксировано уменьшение среднего размера кристаллитов при электроискровом спекании по сравнению с порошковым состоянием при помощи рентгеновской дифрактометрии по уширению линий на соответствующих рентгенограммах (таблица 2). Для экспериментов был использован порошок медный электролитический ПМС-1 (рисунок 3 а).

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 области плохо развитых контактов между частицами. Общий вид пористой структуры показан на рисунке 3 б. Области с более мелкими кристаллитами, формирующиеся при электроискровом спекании, в случае спекания несферических порошков, не ограничиваются

контактами между отдельными частицами (что имеет место в случае спекания сферических частиц меди), а имеют размеры, сравнимые с агрегатами частиц (рисунок 3 в)). Термин «агрегаты» используется согласно ГОСТ Р 56085-2014.

Таблица 2 – Относительная плотность компактов D , полученных из электролитического порошка меди, размер кристаллитов и микроискажения кристаллической решетки ϵ порошка и компактов, полученных электроискровым спеканием, а также прессованием и отжигом

Порошок/компакт	D , %	Средний размер кристаллитов, нм	ϵ , %
Медь ПМС-1 (порошок)	-	180	0,1
<i>SPS</i> , 12 МПа, 650°C	73	85	0,0
<i>SPS</i> , 0 МПа, 750°C	50	80	0,0
<i>SPS</i> , 40 МПа, 750°C	96	95	0,0
Прессование и отжиг в аргоне, 750°C	39	>200	0,1

С помощью растровой электронной микроскопии были определены возможные причины уменьшения среднего размера кристаллитов: 1) плавление отдельных областей пористого компакта и их быстрое охлаждение после выключения тока (рисунок 3 в); 2) восстановление оксидных пленок, присутствовавших на поверхности частиц порошка, углеродом в условиях контакта спекаемого материала с графитовой фольгой/оснасткой, приводящее к образованию наноразмерных кристаллитов металла (рисунок 3 г). Указанные морфологические особенности не наблюдались в компактах, спеченных традиционным методом в атмосфере аргона при тех же температурах.

Морфологические особенности формирования контактов между пористым компактом и плоской поверхностью при электроискровом спекании исследовали на примере образования контактов между частицами железа и медной фольгой. Спекание проводили без приложения давления при температурах 600 и 800 °С. Электронно-микроскопические исследования показали, что форма контактов сферических частиц железа с медной фольгой изменяется с температурой спекания; с увеличением температуры площадь контактов увеличивается. Показательным является тот факт, что после удаления фольги отрывом от пористого компакта на поверхности частиц железа остаются островки меди, что указывает на процессы плавления и сплавообразования на контактах. Указанные процессы способствуют адгезии между пористым компактом из железа и медной фольгой.

Проведено исследование морфологических изменений в смесях сферических порошков железа и алюминия при электроискровом спекании. После электроискрового спекания при 500 °С заметных изменений морфологии частиц не наблюдается. Установлено, что начало химического взаимодействия в системе как при электроискровом спекании, так и при спекании в условиях горячего пресса сопровождается образованием частиц алюминия с морфологией скорлупы, что является следствием эффекта Киркендалла и не связано со специфическим действием электрического тока. Электроискровое спекание смеси $Fe-50об.\%Al$ при 650°C в течение 3 мин позволяет получить пористый материал, в котором основ-

ной фазой является интерметаллид $FeAl$. Архитектура пористого продукта реакционного спекания – алюминида железа $FeAl$ – повторяет архитектуру каркаса из частиц железа, сформированного до начала химического взаимодействия.

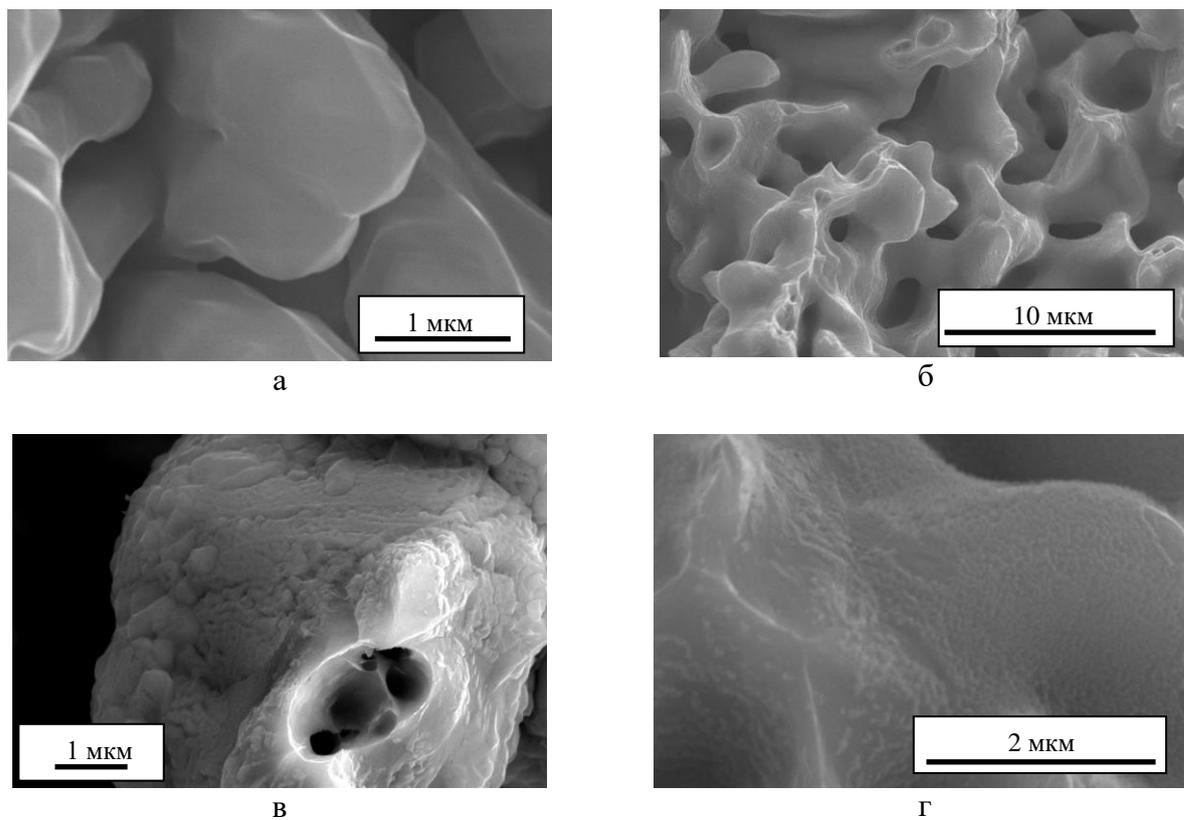


Рисунок 3 – Поверхность частиц порошка меди электролитического (а) и морфологические особенности полученного из него пористого компакта: б – структура пористого компакта, полученного электроискровым спеканием при 650 °С, 12 МПа, в – структурные элементы центральной части компакта (области, претерпевшие плавление), г – поверхность структурных элементов пористого компакта в областях, прилегающих к графитовой фольге во время спекания.

Рассмотрены ситуации, в которых в компактах, спеченных без приложения давления, могут возникать структурные неоднородности. Причина их возникновения – появление областей с более высокой температурой на границе компакт/фольга в случае наличия зазора на определенном участке, приводящего к увеличению электросопротивления. На примере спекания смеси порошков железа и алюминия показано, что такие высокотемпературные области характеризуются более высокой степенью химического превращения. В случае спекания пористого железа в контакте с медной фольгой в областях компакта, находившихся вблизи геометрических дефектов фольги, наблюдались участки, претерпевшие плавление, в то время как температура спекания, измеряемая термопарой в стенке пресс-формы, составляла 600 °С.

В третьей главе «Закономерности формирования фазового состава и структуры композиционных материалов и покрытий, образующихся в процессах электроискрового спекания и детонационного напыления, сопряженных с химическими реакциями» представлены результаты исследований образования керамических композитов реакционным электроискровым спеканием порошковых смесей титана, бора и углерода (состав соответствует $B_4C-23\text{об.}\%TiB_2$ при полном пре-

вращении реагентов). С практической точки зрения целью создания керамических композитов на основе карбида бора является получение материалов с повышенной трещиностойкостью по сравнению с монофазным карбидом бора. Выбранный состав соответствует эвтектическому в системе B_4C-TiB_2 и поэтому имеет потенциал для достижения высокой трещиностойкости. Компактированию подвергались смеси порошков после механической обработки в мельнице SPEX 8000. Образование компактного материала происходит одновременно с синтезом карбида бора и диборида титана из соответствующих реагентов. Несмотря на то, что уже после спекания при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ синтез оказывается завершенным, эффективного уплотнения не достигается, и для получения материала с малой остаточной пористостью необходимы более высокие температуры. Присутствие агрегатов частиц титана в порошковой смеси приводит к образованию агрегатов зерен диборида титана TiB_2 в спеченном материале. Агрегаты зерен диборида титана включают поры, соизмеримые с размером агрегатов. Соответственно, распределение реагента (титана), входящего в состав фазы с более высокой температурой плавления (TiB_2), в порошковой смеси является ключевым фактором устранения пористости спеченных материалов.

С увеличением времени механической обработки смеси порошков реагентов $Ti-B-C$ распределение диборида титана в матрице карбида бора в спеченных компактах становится более равномерным (рисунок 4 а-б). Относительная плотность и твердость по Виккерсу полученных материалов представлены в таблице 3. Электроискровым спеканием при $1700\text{ }^\circ\text{C}$ (выдержка 5 мин) были получены композиты $B_4C-23\text{об.}\%TiB_2$ (рисунок 4 б) 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 ($2,9-3,7\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Преимуществом получения данных композитов методов электроискрового спекания является быстрота процесса – нагрев и выдержка при максимальной температуре составляют суммарно 14 мин.

Таблица 3 – Относительная плотность и твердость по Виккерсу компактов $B_4C-23\text{об.}\%TiB_2$, спеченных методом электроискрового спекания при 1600 и $1700\text{ }^\circ\text{C}$ из порошков, 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

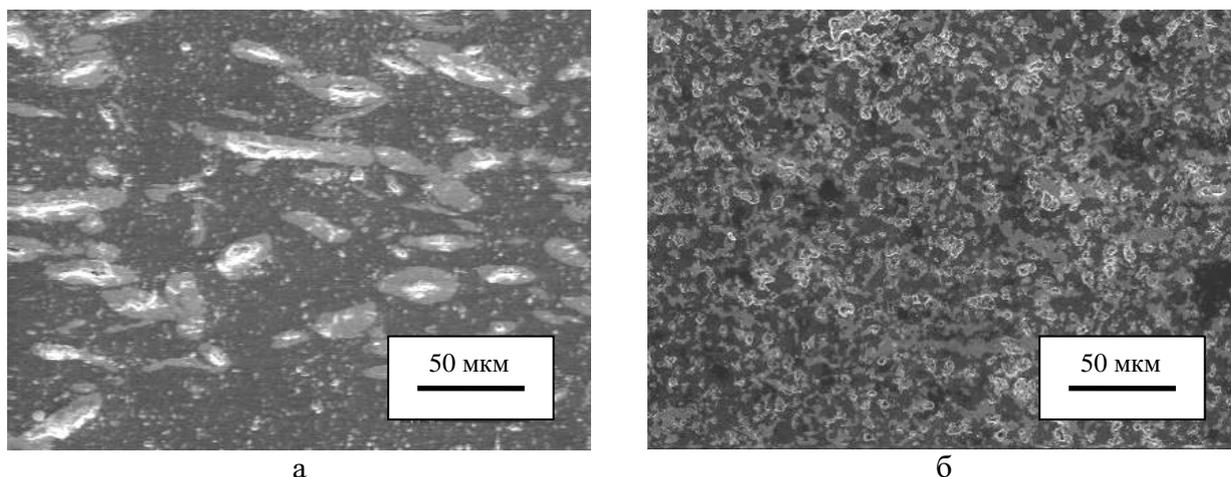


Рисунок 4 – Микроструктура спеченных материалов B_4C -23об.% TiB_2 (шлиф поперечного сечения компактов): а – электроискровое спекание при 1600 °С, механическая обработка 4 ч, б – электроискровое спекание при 1700 °С, механическая обработка 16 ч.

Протекание химических реакций при электроискровом спекании может оказаться нежелательным с точки зрения свойств спеченного материала. Так, при компактировании порошков Ti_3SiC_2 - Cu межфазное взаимодействие по реакции



приводит к резкому снижению электропроводности вследствие растворения кремния в меди. Представляло интерес исследовать пространственное развитие реакции в компактах, сформированных из композиционных частиц. Было исследовано формирование структуры при электроискровом спекании композиционных порошков Ti_3SiC_2 - Cu с содержанием силикокарбида титана 3–18 об.%. Порошки были получены при помощи механической обработки смесей в планетарной шаровой мельнице АГО-2. 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.

Микроструктура компакта, полученного электроискровым спеканием композиционных порошков 18об.% Ti_3SiC_2 - Cu при 850 °С (рисунок 5 а), и морфология скола (рисунок 5 в) свидетельствуют о локальном плавлении меди по границам композиционных агрегатов. Светлые области на микрофотографии поперечного сечения (рисунок 5 а) не содержат титана, что подтверждают данные элементного анализа (рисунок 5 б), и соответствуют твердому раствору $Cu(Si)$, об образовании которого свидетельствует увеличение параметра решетки меди (таблица 4). Области появления расплава – контакты между композиционными частицами – являются также областями протекания химической реакции межфазного взаимодействия (1). Об образовании карбида титана TiC_x свидетельствуют соответствующие рефлекссы на рентгенограмме компакта (рисунок 5 г). В композите 18об.% Ti_3SiC_2 - Cu наблюдалось резкое падение электропроводности относительно электропроводности меди и составов с меньшим содержанием Ti_3SiC_2 (таблица 4). Композиционные частицы с меньшим содержанием Ti_3SiC_2 (3–5 об. %) имели пластинчатую морфологию после обработки в мельнице с ускорением шаров $200 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$ или

представляли собой крупные агрегаты с формой, близкой к сферической, и гладкой поверхностью после обработки в мельнице с ускорением шаров $400 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$. При компактировании порошков этих составов свидетельств локального плавления по границам агрегатов обнаружено не было, что объясняется меньшим контактным сопротивлением при образовании электрических контактов между агрегатами пластинчатой и сферической морфологии.

Композиты Ti_3SiC_2-Cu , полученные в более интенсивных режимах механической обработки, проявляют более высокие значения твердости, более высокий уровень микроискажений решетки меди и меньший размер кристаллитов (таблица 4). Важно отметить, что сохранение малого размера кристаллитов металлов при компактировании является существенным преимуществом метода электроискрового спекания.

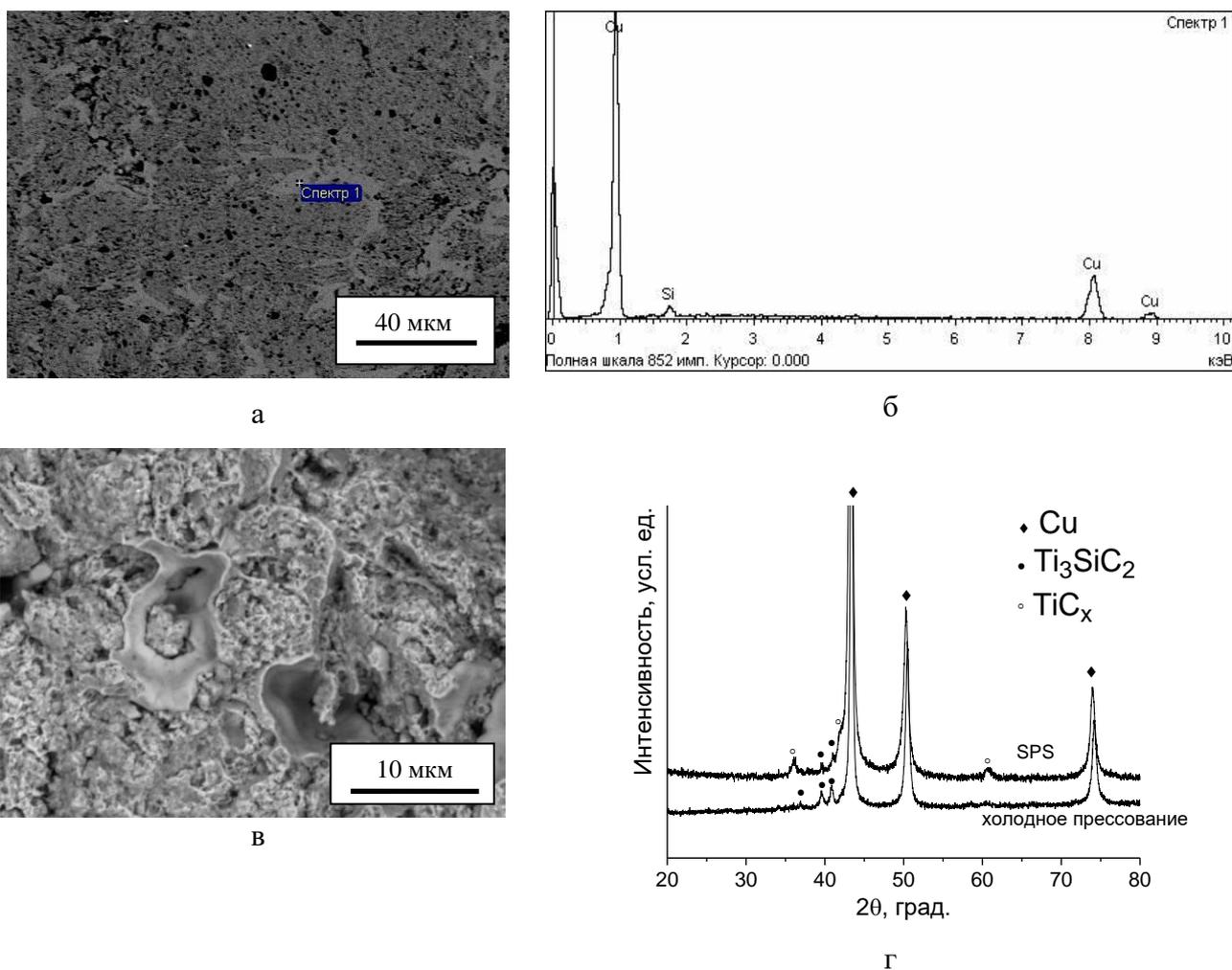


Рисунок 5 – Структура и фазовый состав материала, полученного электроискровым спеканием композиционного порошка 18об.% Ti_3SiC_2-Cu при $850 \text{ }^\circ\text{C}$: а – микроструктура компакта (шлиф поперечного сечения), б – элементный анализ светлых областей на (а), в – скол компакта, г – рентгенограммы компактов, полученных прессованием при комнатной температуре и электроискровым спеканием.

Таблица 4 – Относительная плотность D композитов, полученных электроискровым спеканием порошков Ti_3SiC_2-Cu при $850\text{ }^\circ C$, 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	Ускорение шаров, $m \cdot s^{-2}$	D , %	Параметр решетки меди, \AA	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

Проведен сравнительный анализ структуры и свойств материалов, полученных реакционным электроискровым спеканием механически обработанной смеси $Ni-3B$ и спеканием продукта теплового взрыва этой же смеси. Основной фазой компактных материалов в обоих случаях является Ni_3B . Показано, что материал, полученный реакционным спеканием, имеет более дефектную структуру и меньший размер зерна по сравнению с материалом, полученным спеканием продукта теплового взрыва.

Представлены результаты исследований процессов образования детонационных покрытий, включающих химические превращения в напыляемых материалах. В зависимости от состава взрывчатой смеси продукты детонации могут являться восстановителем для напыляемых материалов благодаря наличию в них атомарного водорода и монооксида углерода или окислителем благодаря присутствию атомарного кислорода (таблица 1). Напыляемые материалы могут оказаться химически активными относительно газа-носителя, который используется для введения порошка в ствол детонационной пушки и продувки системы. В композиционных порошках возможны межфазные взаимодействия при достижении частицами определенных температур. В данной работе были исследованы закономерности формирования фазового состава и микроструктуры детонационных покрытий, получаемых при напылении титана, никеля, Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_3$, TiO_2 , а также композитов Ti_3SiC_2-Cu , $Ti-TiC_x$ и «никель-аморфный углерод».

В таблицах 5–6 представлены условия напыления, состав образующихся покрытий по данным количественного рентгенофазового анализа, размеры кристаллитов фаз и твердость покрытий, полученных напылением порошка титана. Было установлено, что титан проявляет высокую химическую активность по отношению к кислороду в условиях детонационного напыления при $O_2/C_2H_2=2,5$. При напылении титана при $O_2/C_2H_2=0,7$ образуются карбонитриды титана $TiN_\nu C_w$, где $\nu+w \leq 1$. Источником азота в этом случае является газ-носитель N_2 . В случае использования воздуха в качестве газа-носителя в покрытиях, наряду с нитридами TiN и $TiN_{0,3}$, присутствуют оксинитриды титана TiN_xO_y (в том числе и при напы-

лении при $O_2/C_2H_2=0,7$). Только с использованием азота в качестве газа-носителя можно получить углеродсодержащие фазы TiC и TiC_vN_w в покрытии. Размер кристаллитов фаз в покрытиях составляет несколько десятков нанометров, что свидетельствует о неравновесном характере их формирования (таблица 6).

Таблица 5 – Условия детонационного напыления порошка титана (при напылении $Ti-5$ азот вводили в смесь $O_2+C_2H_2$, содержание азота в полученной смеси 33 об. %)

№ образца	O_2/C_2H_2	Расстояние до подложки, мм	Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола	Газ-носитель
$Ti-1$	1,1	100	30	воздух
$Ti-2$	2,5	100	30	воздух
$Ti-3$	1,1	10	30	N_2
$Ti-4$	1,1	10	40	N_2
$Ti-5$	67 об. % ($C_2H_2+O_2(1,1)$)+ 33 об. % N_2	10	60	N_2
$Ti-6$	0,7	10	40	N_2
$Ti-7$	0,7	10	50	N_2

Таблица 6 – Концентрация фаз в детонационных покрытиях, полученных напылением порошка титана, размер кристаллитов фаз и твердость покрытий по Виккерсу

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

На рисунке 6 показаны микрофотографии поперечного сечения покрытий $Ti-2$ (а) и $Ti-5$ (б). Покрытия, формирующиеся при больших степенях превращения титана, характеризуются слоистостью особого характера, что следует из характера контраста на изображениях, снятых в обратно-рассеянных электронах.

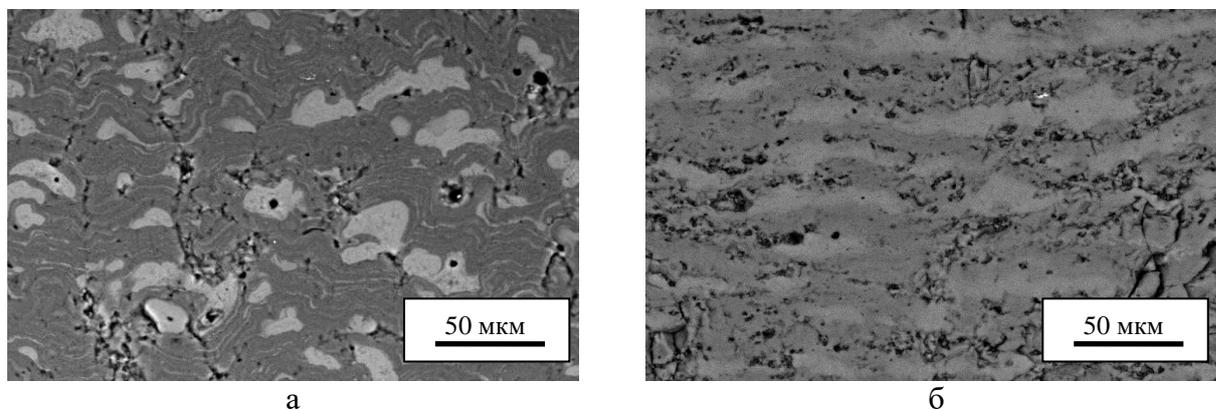


Рисунок 6 – Поперечное сечение слоев, полученных детонационным напылением титана: а – слоистая структура $Ti-2$ с матрицей из чередующихся слоев, отличающихся по химическому составу, б – слоистая структура $Ti-5$ (в обратно-рассеянных электронах).

При напылении, не сопряженном с химическими реакциями в порошковом материале, слоистость покрытия обусловлена только последовательным осаждением частиц на подложку. 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 последующим превращением частиц в сплеты (пластинчатые образования) при ударе о подложку. В химических реакциях может быть задействован весь объем частицы, но при этом химический состав внутренних и приповерхностных слоев оказывается различным. Электронно-микроскопические исследования показали, что металлокерамические покрытия, образованные при больших степенях превращения титана в условиях образования нитридов и карбонитридов, представляют собой слоистые системы с чередующимися слоями, обогащенными керамическими фазами или металлическим титаном (рисунок 6 б). В условиях образования оксидов титана покрытия представляют собой системы с керамической матрицей слоистого строения (рисунок 6 а), в которой распределены частицы непрореагировавшего титана. Поведение металлического титана и композита $Ti-TiC_x$ при детонационном напылении сходно взаимодействием титана с углеродом и азотом. С увеличением объема взрывчатой смеси при напылении $Ti-TiC_x$ увеличивается степень превращения металлического титана.

В покрытиях, полученных напылением титана и $Ti-TiC_x$, 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. Возможность получения керамических титансодержащих фаз является перспективным для формирования керамических покрытий с использованием условий напы-

ления, характерных для напыления металла при контроле степени превращения металла.

Проведенные исследования поведения никеля в широком диапазоне условий детонационного напыления показали, что при $O_2/C_2H_2=0,7$ углерод, образующийся *in situ*, захватывается расплавленными частицами металла. С увеличением объема взрывчатой смеси увеличиваются концентрация и параметры решетки гексагонального твердого раствора на основе никеля (метастабильной фазы) в напыленных слоях, что связано с растворением углерода в расплавленном никеле и быстрым охлаждением частиц при осаждении на подложку (таблица 7). При напылении никеля при $O_2/C_2H_2=1,1$ метастабильные фазы не образуются, из чего можно сделать вывод, что в их образовании ключевую роль играет *in situ* углерод. При $O_2/C_2H_2=2,0$ никель подвергается частичному окислению.

Таблица 7 – Параметры решетки фаз и их концентрации в покрытиях, полученных детонационным напылением никеля при $O_2/C_2H_2=0,7$

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
50	36	3,528	55	3,583	9	a= 2,573 c= 4,273
60	12	3,532	46	3,585	42	a= 2,592 c= 4,294
70	13	3,541	14	3,602	73	a= 2,614 c= 4,321

Введение аморфного углерода в напыляемый порошок путем приготовления смеси из соответствующих компонентов изменяет условия разбрызгивания и охлаждения расплава. Этим можно объяснить тот факт, что в покрытии, образованном при напылении смеси «никель-углерод», содержание гексагональной фазы меньше, чем в покрытии, полученном при напылении чистого никеля. Отжиг покрытий приводит к переходу метастабильной гексагональной фазы никеля в стабильную кубическую. Данные 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.

Для исследования восстановления диоксида титана TiO_2 в процессе детонационного напыления проводили эксперименты при $O_2/C_2H_2=0,9$ и $O_2/C_2H_2=1,1$. Уменьшение содержания кислорода во взрывчатой смеси благоприятствует восстановительным процессам вследствие увеличения содержания водорода и монооксида углерода в продуктах детонации, но в то же время приводит к снижению температуры частиц. Показано, что образование существенных количеств фазы Ti_3O_5 из TiO_2 требует использования соотношения $O_2/C_2H_2=0,9$ и большого объема взрывчатой смеси (70 %) для обеспечения необходимого нагрева частиц. Рентге-

нограммы покрытий свидетельствуют о частичном преобразовании TiO_2 в Ti_3O_5 . Дальнейшее уменьшение содержания кислорода во взрывчатой смеси или увеличение объема смеси затрудняет формирование слоя покрытия. Таким образом, использованные условия являются предельными для формирования покрытия напылением диоксида титана в восстановительных условиях.

В экспериментах по напылению порошка наноструктурного Ti_3Al (размер кристаллитов 74 нм), синтезированного методом теплового взрыва, было установлено, что при объемах взрывчатой смеси, равных 30 и 40 % от объема ствола, Ti_3Al реагирует с азотом, присутствующим в газовой среде при использовании воздуха в качестве газа-носителя, в результате чего в покрытиях образуются фазы Ti_2N и TiN . С увеличением температуры частиц при увеличении объема взрывчатой смеси уменьшается содержание Ti_2N и увеличивается содержание TiN . Согласно данным количественного рентгенофазового анализа, материал покрытия, полученного при напылении Ti_3Al при $O_2/C_2H_2=2,0$, объеме взрывчатой смеси, равном 30 %, и при использовании воздуха в качестве газа-носителя, содержит 74 масс. % Ti_3Al , 20 масс. % TiN и 6 масс. % Ti_2N . При увеличении температуры частиц с увеличением объема взрывчатой смеси до 40 образующееся покрытие содержит 45 масс. % Ti_3Al и 55 масс. % TiN . Частичную или полную потерю алюминия при напылении Ti_3Al (таблица 8) можно объяснить образованием летучих субоксидов алюминия или механическим разрушением пленки оксида, удаляющейся с поверхности частицы при ударе о подложку. Покрытия состоят из слоев, различающихся составом вследствие протекания реакционных процессов при напылении.

Детальное исследование микроструктуры покрытия, полученного при соотношении $O_2/C_2H_2=1,1$ и объеме взрывчатой смеси, равном 50 % от объема ствола, с использованием просвечивающей электронной микроскопии позволило сделать вывод о том, что нанокристаллиты Ti_3Al сохраняются в нанесенном покрытии, в то время как продукт химического взаимодействия TiN представлен более крупными (субмикронными) частицами. Рост частиц фазы TiN можно объяснить дополнительным тепловыделением при образовании фазы из элементов.

Таблица 8 – 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

Установлено, что $TiAl_3$ в условиях напыления подвергается разложению в небольшой степени с образованием фаз $TiAl$ и Ti_3Al , но не подвергается воздействию азота. Увеличение соотношения O_2/C_2H_2 от 1,1 до 2,0 и объема взрывчатой смеси от 30 до 40 % не приводит к существенным изменениям фазового состава. При напылении $TiAl$ в холодных условиях наблюдается его разложение с образованием покрытия состава $Ti_3Al-TiAl$; при повышении температуры дополнительно образуется нитрид титана TiN . Полученные данные указывают на необходимость учиты-

вать возможность взаимодействия порошков Ti_3Al и $TiAl$ с азотом при детонационном напылении.

В результате исследования поведения композиционных порошков 20об.% Ti_3SiC_2 - Cu при детонационном напылении установлено, что при $O_2/C_2H_2=1,1$ и объемах взрывчатой смеси, равных или превышающих 40 %, формируются покрытия с измененным фазовым составом относительно исходного порошка вследствие протекания реакции (1). В покрытиях кремний образует пересыщенные твердые растворы с медью вследствие быстрого охлаждения расплавленных частиц. Композиционные покрытия с фазовым составом TiC_x - $Cu(Si)$ имеют наноразмерные кристаллиты, что было подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии. Исследования микроструктуры покрытий и морфологии их поверхности позволили сделать вывод о природе процессов, определяющих структурообразование в покрытиях. Так, покрытия, полученные при $O_2/C_2H_2=2,5$ и объеме взрывчатой смеси, равном 30 %, имеют характерную слоистую структуру, свидетельствующую о частичном плавлении меди.

Изучено влияние структуры композиционной смеси Ti_3SiC_2 - Cu на структуру покрытий и процессы межфазного взаимодействия при детонационном напылении. При использовании смеси порошков силикокарбида титана Ti_3SiC_2 и меди реакция межфазного взаимодействия начинается в более мягких условиях эксперимента (при меньшем объеме взрывчатой смеси), чем при напылении композиционных агрегатами того же состава, полученных обработкой порошков Ti_3SiC_2 и меди в планетарной шаровой мельнице. Структура напыленных слоев показана на рисунке 7. В первом случае реакция проходит частично вследствие малой площади границы раздела между фазами в смеси, полученной смешением. Для нагрева более мелких частиц Ti_3SiC_2 , не внедренных в медную матрицу, до температуры начала взаимодействия, оказывается достаточно объема взрывчатой смеси, равного 30 %.

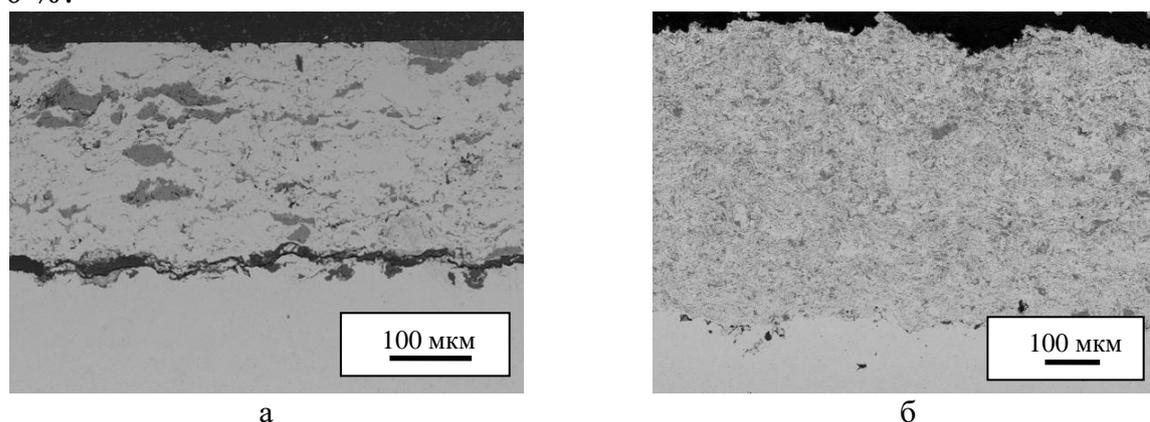


Рисунок 7 – Микроструктура детонационных покрытий, полученных напылением порошка 20об.% Ti_3SiC_2 - Cu при объеме взрывчатой смеси 30 % и $O_2/C_2H_2=1,5$: а – смесь, полученная смешением порошков в ступке, б – порошковая смесь, подвергнутая обработке в планетарной мельнице.

Полученные результаты позволяют заключить, что в рамках усовершенствованного метода детонационного напыления, позволяющего гибко варьировать параметры процесса, оказывается возможным целенаправленно осуществлять или контролировать химические реакции с участием напыляемых порошков. При этом

на протекание химической реакции при напылении оказывает влияние строение исходного порошка, что необходимо учитывать при разработке композиционных покрытий.

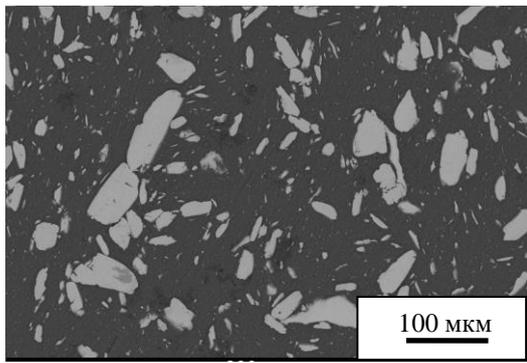
В четвертой главе «Применение неравновесного компактирования порошков и импульсных воздействий для сохранения метастабильного состояния материала и предотвращения нежелательных химических реакций» представлены результаты компактирования порошковых смесей, содержащих метастабильные фазы. Исследованы возможности получения и свойства композитов с металлическими матрицами, содержащих дисперсные включения аморфных металлических сплавов. Показано, что для компактирования композитов с металлическими матрицами, содержащих включения металлических стекол, рациональным выбором является температура в области переохлажденной жидкости металлического стекла. При этой температуре металлические стекла ведут себя подобно жидкостям, и их вязкость резко падает. Быстрым спеканием оказывается возможным сохранить аморфную структуру упрочняющих частиц в композите и предотвратить нежелательные химические реакции образования хрупких интерметаллидных фаз.

Проведено неравновесное компактирование композиционных порошков с использованием индукционного нагрева в стальной пресс-форме с помощью электрического тока частотой 10 кГц. Ниже представлены результаты анализа микроструктуры (рисунок 8 а, г) и фазового состава (рисунок 8 б, д) композитов $AZ91-15\text{об.}\%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ и $Al520.0-15\text{об.}\%Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ и кривые деформации при сжатии композитов и матричного сплава без включений стекла (рисунок 8 в, е). О присутствии аморфной фазы в спеченных материалах свидетельствуют гало на соответствующих рентгенограммах (рисунок 8 б, д).

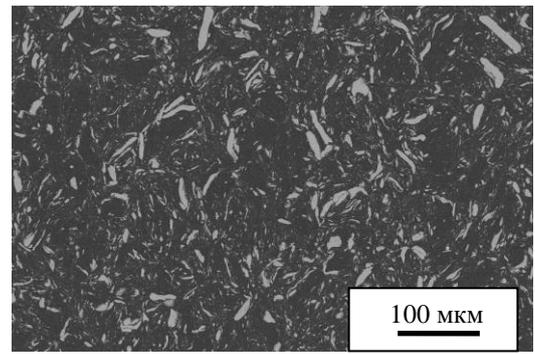
Компактирование композита осуществлялось без негативных эффектов, связанных с образованием продуктов взаимодействия на границе раздела матрицы и упрочняющей фазы, что было подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии.

Для композитов на основе магниевого и алюминиевого сплавов было достигнуто существенное увеличение предела текучести и прочности по сравнению с матричными материалами. Предел текучести и прочности сплава AZ91 составляют 140 ± 10 и 400 ± 10 МПа, соответственно, в то время как предел текучести и прочности композита $AZ91-15\text{об.}\%Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ составляют 330 ± 12 и 540 ± 10 МПа, соответственно. Деформация при разрушении составляет 21 % для матричного сплава и 11 % для композита.

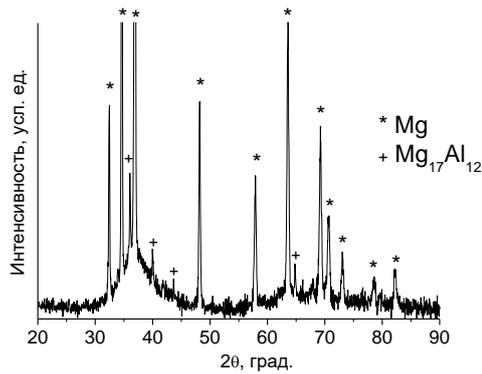
Предел текучести сплава $Al520.0$ составляет 190 ± 10 МПа. В композите $Al520.0-15\text{об.}\%Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ предел текучести и прочности достигают значений 580 ± 15 и 840 ± 10 МПа, соответственно, а деформация при разрушении составляет 14 %. Различие в прочности и пластичности композита $Al520.0-15\text{об.}\%Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ (рисунок 8 е) в двух взаимно перпендикулярных направлениях свидетельствует о преимущественной ориентации частиц металлического стекла.



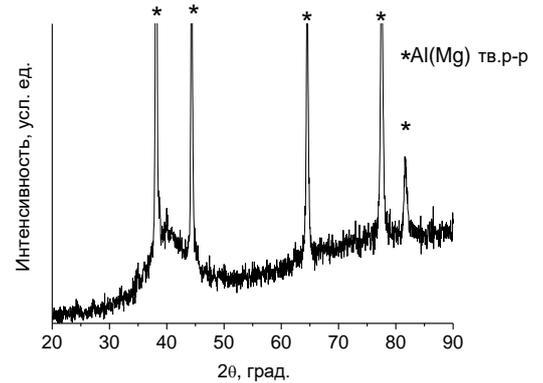
а



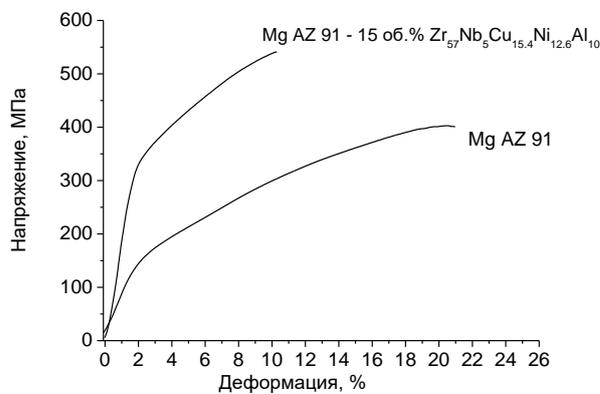
г



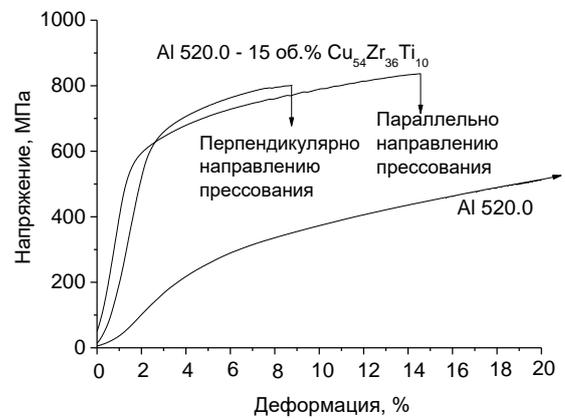
б



д



в



е

Рисунок 8 – Результаты анализа микроструктуры и фазового состава композитов и кривые деформации при сжатии: а – микроструктура, б – рентгенограмма композита AZ91-15об.% $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$, в – кривые сжатия композита AZ91-15об.% $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ и матричного сплава AZ91, г – микроструктура, д – рентгенограмма композита Al520.0-15об.% $Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$, е – кривые сжатия композита Al520.0-15об.% $Cu_{54}Zr_{36}Ti_{10}$ и матричного сплава Al520.0.

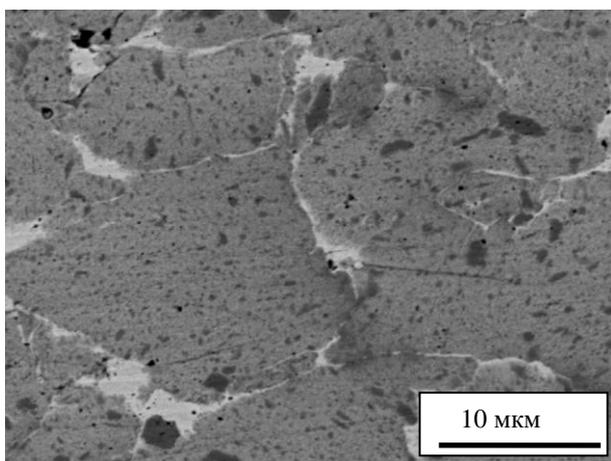
Приводятся результаты исследований стабильности аморфных сплавов $Ti_{33}Cu_{67}$ и $Fe_{83}B_{17}$, подвергнутых воздействию однократных импульсов электрического тока от разряда конденсатора. На указанных модельных системах показано, что аморфная структура сплавов может быть полностью/частично сохранена или преобразована в кристаллические фазы, в том числе метастабильные, путем гибкого изменения условий импульсного воздействия.

Представлен пример детонационного напыления композиционных покрытий с сохранением фазового состава в системе, склонной к его изменению при повышении температуры. Для сохранения фазового состава композитов при нанесении покрытий детонационным методом требуются «холодные» режимы напыления. Фазовый состав композита Ti_3SiC_2-Cu удается сохранить в условиях детонационного напыления, исключая плавнение меди ($O_2/C_2H_2=1,1$, объем взрывчатой смеси 30 %).

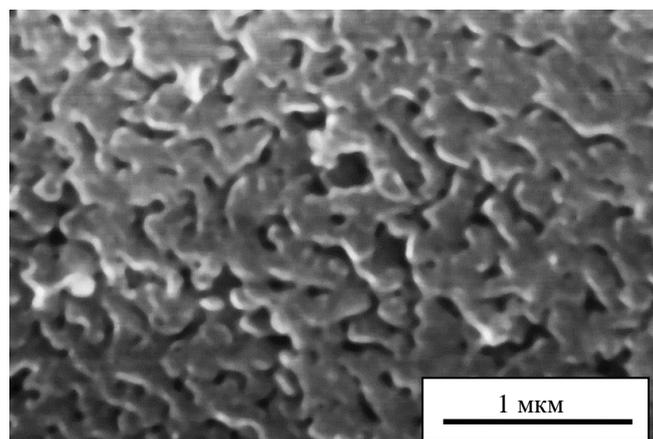
Микроструктурные исследования показали, что покрытия, сохраняющие фазовый состав исходного порошка Ti_3SiC_2-Cu , образованы композиционными частицами, не претерпевшими плавнения. Сформированные покрытия наследуют структуру композиционных агрегатов с равномерным распределением частиц силикокарбида титана в медной матрице, а нежелательная с точки зрения сохранения электропроводности композита реакция межфазного взаимодействия не происходит.

В пятой главе «Формирование структуры композиционных материалов, характеризующихся отсутствием химического взаимодействия между фазами, при электроискровом спекании и детонационном напылении» представлены исследования формирования микроструктуры материалов $Ag-Fe$ и TiB_2-Cu при электроискровом спекании и материалов TiB_2-Cu , TiO_2-Ag и «медь-наноалмазы» при детонационном напылении. В данных системах не происходит межфазных химических взаимодействий при повышении температуры (вплоть до появления жидкой фазы), в отличие от систем, поведение которых представлено в третьей и четвертой главах. Эволюция структуры материалов $Ag-Fe$, TiB_2-Cu и TiO_2-Ag может включать только изменения взаимного распределения фаз и изменения размера кристаллитов/частиц фаз. В системе «медь-наноалмазы» помимо названных микроструктурных изменений может происходить графитизация наноалмазов.

Исследованы микроструктурные изменения при электроискровом спекании композиционных порошков $Ag-50\text{об.}\%Fe$, полученных механической обработкой смесей порошков железа и серебра в планетарной шаровой мельнице АГО-2. В условиях электроискрового спекания при $600\text{ }^\circ\text{C}$ плавнение серебра имело локальный характер: области, обогащенные серебром, распределены в компактном материале по границам композиционных агрегатов (рисунок 9 а). Поскольку перераспределение фаз происходило только в ограниченном объеме материала, растворение железа в соляной кислоте позволило получить нанопористое серебро (рисунок 9 б), представляющее интерес как материал мембран.



а



б

Рисунок 9 – Микроструктура компакта, полученного электроискровым спеканием порошка $Fe-50\text{об.}\%Ag$ при $600\text{ }^{\circ}C$ (а) и микроструктура пористого серебра, полученного селективным растворением железа из спекленного компакта (б)

Исследованы микроструктура и свойства композитов TiB_2-Cu , спеченных из порошков, полученных с использованием разбавления медью составов с высоким содержанием частиц *in situ* синтезированного методом СВС диборида титана (57 об. %). Благодаря эффективному уплотнению компактов из композиционных порошков в условиях, исключающих образование расплава, и сохранению структуры порошка – равномерного распределения частиц TiB_2 в медной матрице – в композитах TiB_2-Cu было достигнуто увеличение предела текучести и твердости при сохранении высокой электропроводности (таблица 9).

Благодаря пластинчатой морфологии частиц композита локальное плавление меди по границам агрегатов при спекании не наблюдалось. Твердость спеченных компактов увеличивается от 62 *HRB* при содержании TiB_2 , равном 4,5 об. %, до 80 *HRB* при содержании TiB_2 , равном 14 об. %.

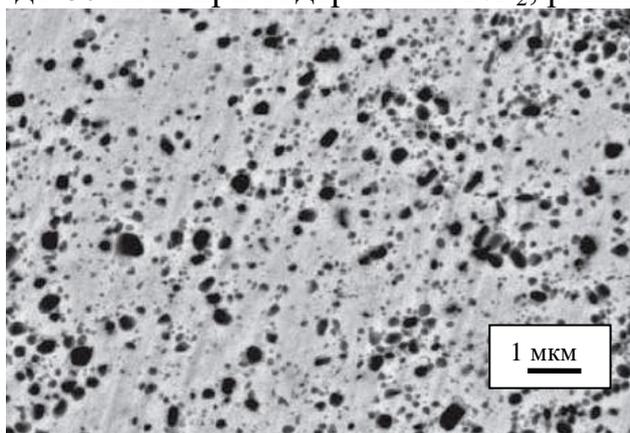


Рисунок 10 – Микроструктура композита 4.5об.% TiB_2-Cu , полученного электроискровым спеканием при $650\text{ }^{\circ}C$

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. Микроструктура композита 4,5об.% TiB_2-Cu , полученного электроискровым спеканием при $650\text{ }^{\circ}C$ из порошка, при подготовке которого использовали предварительную механическую обработку продукта СВС, показана на рисунке 10. Твердость спеченных композитов TiB_2-Cu , отожженных в атмосфере аргона при $950\text{ }^{\circ}C$, уменьшается на 12–15 *HRB*, что указывает на их высокую термическую стабильность.

Таблица 9 – Относительная плотность, предел текучести, деформация при разрушении и электропроводность $\sigma_{el}/\sigma_{elCu}$ (% от величины электропроводности отожженной меди) композитов TiB_2-Cu

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

Впервые проведены исследования формирования покрытий из композиционного порошка «медь-наноалмазы» с содержанием наноалмазов 30 об. %, полученного механической обработкой смеси в планетарной шаровой мельнице АГО-2. Покрытия были получены при соотношении $O_2/C_2H_2=1,1$, объемах взрывчатой смеси 30–50 % и с использованием азота в качестве газа-носителя. При объеме взрывчатой смеси, равном 30 % от объема ствола, в покрытии образовывались трещины в области, прилегающей к стальной подложке. При объеме взрывчатой смеси, равном 50 %, микроструктура полученного покрытия была неравномерной. Использование объема взрывчатой смеси, равного 40 %, позволяет получить покрытия с равномерной микроструктурой при отсутствии трещин и отслаивания на границе с подложкой. Твердость по Виккерсу покрытий «медь-наноалмазы», полученных при объемах взрывчатой смеси, равных 30 и 40 %, составляет 160 ± 10 и $180\pm 10 HV$, соответственно. Покрытие, напыленное из порошка меди без добавок, имеет твердость $100\pm 10 HV$. Покрытие, полученное при объеме взрывчатой смеси, равном 50 %, имеет твердость по Виккерсу $80\pm 10 HV$, что косвенно указывает на процесс графитизации наноалмазов.

Детонационное напыление композитов 57об.% TiB_2-Cu в варьируемых условиях показало, что размер частиц диборида титана может быть сохранен в холодных режимах ($O_2/C_2H_2=1,1$, объем взрывчатой смеси 30 %). В покрытиях, полученных в более горячем режиме при $O_2/C_2H_2=2,5$, наблюдается увеличение размера частиц диборида титана при сохранении равномерной структуры покрытия. Для покрытия, полученного при $O_2/C_2H_2=1,1$ и объеме взрывчатой смеси, равном 60 %, характерна неравномерная структура, обусловленная плавлением меди и разбрызгиванием расплава вследствие достаточно больших скоростей частиц ($350 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$).

Исследована эволюция микроструктуры при образовании покрытий из порошков $TiO_2-2,5\text{об.}\%Ag$, полученных механической обработкой смеси в мельнице АГО-2, в различных условиях напыления. Расчетные значения скоростей и температур частиц приведены в таблице 10. Сферическая форма частиц серебра в покрытиях свидетельствует об их образовании путем разбрызгивания капель расплава (рисунок 11). В покрытиях, нанесенных при объеме взрывчатой смеси, равном 60 %, субмикронные и наночастицы серебра распределены равномерно по всей толщине покрытия.

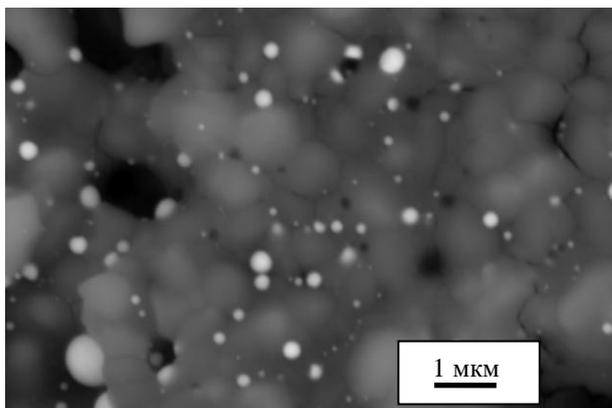


Рисунок 11 – Поверхность детонационного покрытия TiO_2 -2,5об.%Ag, полученного при $O_2/C_2H_2=1,1$ и объеме взрывчатой смеси 60 % серебра происходит только при определенной комбинации температуры и скорости композиционных частиц, а именно при режиме 60 % - 1,1.

В системе TiO_2 -Ag начальный размер капель серебра определяется размером агрегатов серебра в композиционном порошке. Расчет показывает, что преобразование кинетической энергии частиц серебра в энергию новой поверхности, возникающей при диспергировании, позволяет частицам серебра диспергироваться во всех исследованных режимах напыления (таблица 10). В то же время, согласно микроструктурным данным, эффективное диспергирование

Таблица 10 – 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)

Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола	O_2/C_2H_2	Размер частиц, мкм	Скорость, м с ⁻¹	T, К	$T/T_{m TiO_2}$	$T/T_{m Ag}$
30	1,1	20	550	780	0,37	0,63
		40	430	1320	0,62	1,06
		60	360	1120	0,53	0,91
40	1,1	20	610	1600	0,76	1,30
		40	510	1700	0,80	1,38
		60	430	1400	0,66	1,13
50	1,1	20	690	2120	1,00	1,72
		40	560	1980	0,93	1,61
		60	460	1640	0,77	1,33
60	1,1	20	680	2650	1,25	достигнута температура кипения
		40	530	2120	1,00	1,72
		60	420	2040	0,96	1,65
50	2,5	20	580	2440	1,15	достигнута температура кипения
		40	480	2130	1,00	1,72
		60	390	2120	1,00	1,72

Разбрызгивание композиционных капель как целого на более мелкие способствует диспергированию капель расплава серебра. Возможность изменения

размера и распределения частиц серебра при детонационном напылении позволяет осуществлять микроструктурный дизайн антибактериальных покрытий на основе материала TiO_2-Ag .

В шестой главе «Практическое использование результатов исследований» представлены данные о практическом использовании результатов исследований и применении полученных научных знаний в учебном процессе. Найденные зависимости состава и структуры детонационных покрытий от параметров детонационного напыления явились основой оптимизации режимов напыления и совершенствования свойств широкого спектра покрытий в ООО «НПО Спецпокрытие», Самара (<http://www.specpok.ru>) и ООО «ИВК Эталон», Москва (<http://ivketalon.ru>). 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. Данные, полученные в диссертационной работе, позволяют целенаправленно выбирать режимы напыления, обеспечивающие предотвращение нежелательных химических превращений при напылении металлокерамических покрытий.

Детонационные покрытия TiO_2-Ag могут успешно использоваться для создания антибактериальных поверхностей. Для исследования антибактериальных свойств материалов TiO_2-Ag были проведены испытания препаратов, полученных на основе порошков с различными концентрациями серебра, для решения задач ветеринарии. В порошковом композите TiO_2-Ag , полученном механической обработкой смеси в мельнице АГО-2, частицы серебра стабилизированы матрицей диоксида титана, которая обеспечивает их равномерное распределение и отсутствие токсичности препаратов. С использованием композиционного порошка готовили суспензии для нанесения композиции на хирургическую нить.

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 с использованием композиции TiO_2-Ag был запатентован при участии автора диссертационной работы.

Способ получения композитов с медной матрицей TiB_2-Cu , характеризующихся повышенными значениями твердости при сохранении высокой электропроводности (на уровне 77–84 % электропроводности меди), основанный на проведении реакции синтеза диборида титана *in situ* в присутствии ограниченного количества медной матрицы с последующим добавлением медного порошка к продукту и электроискровом спекании полученного композита, может быть использован при разработке электродных материалов для контактной сварки.

Результаты исследований реакционного электроискрового спекания композитов B_4C-TiB_2 представляют практический интерес для создания композитов с повышенной трещиностойкостью при разработке бронекерамики.

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»).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе 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 Ti_3SiC_2-Cu) происходят по границам агрегатов.

6. 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 высо-

кой 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 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 бориды 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 дальнейшей разработки темы

Акценты в будущих исследованиях процессов электроискрового спекания необходимо сделать на 1) выявлении механизмов, ответственных за формирование структуры 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, а также для обработки порошковых материалов для придания им желаемых характеристик – фазового состава, морфологии и размера частиц).

В будущих исследованиях представляется интересным использовать метод детонационного напыления для получения керамических композитов слоистого строения с использованием химических реакций, происходящих *in situ* при взаимодействии напыляемых материалов с компонентами атмосферы напыления. 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.

Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации:

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 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.
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 Ti₃SiC₂-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 Ti₃SiC₂-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 Ti₃SiC₂-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.*

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, упороченных частицами аморфных сплавов, был проф. А. Р. Явари (*Prof. A. R. Yavari*), Политехнический Университет, Гренобль, Франция.

Посвящаю мою работу памяти моего отца Дудина Владимира Романовича.

Отпечатано в типографии Новосибирского
государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Тел./факс: (383)346-08-57
формат 60x84 1/16, объем 2,5 п.л., тираж 120 экз.
заказ № 1109 подписано в печать 12.09.2017 г.