

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ

М. А. Корчагин, Д. В. Дудина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, korchag@solid.nsc.ru

Разработан новый способ получения порошковых наноконпозитов, состоящих из металлической или интерметаллической матрицы и содержащих в качестве упрочняющей фазы наноразмерные частицы керамической фазы. Данный способ заключается в последовательном проведении следующих процессов: кратковременной механической активации смеси порошковых реагентов в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, дополнительной механоактивации продуктов синтеза. На примере систем TiB_2-Cu и TiB_2-TiNi исследованы особенности синтеза упрочняющей фазы в матрицах. Определены условия компактирования, позволяющие получать объемные наноструктурные материалы с высокими прочностными характеристиками.

Ключевые слова: СВС, механическая активация, наноконпозиты.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых и улучшение физико-механических свойств существующих материалов является одной из фундаментальных задач физического материаловедения. Мелкозернистые, субмикроструктурные и наноструктурные материалы вызывают повышенный интерес как с научной, так и с практической точки зрения благодаря ряду уникальных физико-механических свойств.

Особое внимание в последние годы уделяется проблемам получения композиционных материалов с металлическими или интерметаллическими матрицами, которые содержат в качестве упрочняющей фазы керамические частицы. Для получения композитов с металлической матрицей используется несколько подходов [1–15]. Наиболее простой способ сводится к смешению готовых компонентов — металла и частиц упрочняющей фазы. Основной проблемой, возникающей при введении ранее синтезированных частиц в металлическую

матрицу, является сложность их равномерного распределения в матрице. (Например, при введении частиц упрочняющей фазы в расплавленную металлическую матрицу.) Кроме того, уже при субмикронных размерах частиц возникает проблема их введения в расплав [16]. Применение наноразмерных порошков для этих целей вообще невозможно из-за метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Уменьшение размеров частиц до нанометровых значений приводит к возрастанию их химической активности и усилению тенденции к агрегации. Высокие коэффициенты массопереноса в жидкой фазе способствуют этим процессам.

Более перспективным методом получения таких материалов является проведение синтеза частиц упрочняющей фазы в матрицах [5, 6, 10, 11, 15]. Преимущества этого способа заключаются в преодолении проблемы введения наноразмерных частиц упрочняющей фазы в матрицу, в возможности управления в известных пределах реакцией синтеза этой фазы, а также в получении квазиоднородной микроструктуры композита в целом. Помимо пространственного разделения реагентов и продуктов реакции, металлическая матрица участвует в процессах отвода тепла, что особенно важно для сильноэкзотермичных реакций. Введение металла-разбавителя в реакционную смесь

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта СО РАН «Разработка принципов и технологий создания наноструктурных состояний в поверхностных слоях и на внутренних границах раздела высокоресурсных конструкционных и функциональных материалов» и контракта Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов».

снижает температуру, развивающуюся в процессе реакции, и изменяет условия кристаллизации продукта.

Если упрочняющая фаза образуется со значительным выделением тепла и содержится в исходном образце в достаточном количестве, то появляется возможность получения композиционного материала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Известны многочисленные примеры получения композитов «металлическая матрица — керамические частицы» этим методом [17–22]. В частности, подобным путем были получены все промышленные твердосплавные композиты серии СТИМ инструментального назначения [22]. Основу этих материалов составляют зерна тугоплавкого борида, карбида или силицида, между которыми располагается одно- или многокомпонентная металлическая связка. Волну горения в этом случае ведет реакция двух основных реагентов (например, титана с бором или углеродом), поскольку взаимодействия других компонентов реакционной смеси слабоэкзотермичны. Во многих случаях связку рассматривают как инертную матрицу, основная роль которой заключается в снижении температуры горения. В то же время введение в реакционную смесь дополнительных компонентов, которые плавятся при температурах, развивающихся в волне горения, может существенно сказываться на микроструктуре и фазовом составе конечных продуктов из-за процессов вторичного структурообразования в зоне догорания волны СВС [23]. Для всех исследованных многокомпонентных СВС-систем наблюдается существенное уменьшение размера частиц керамической фазы при увеличении содержания в реакционной смеси инертной матрицы. Однако при использовании традиционного СВС, как правило, не удается получать частицы керамической фазы размером меньше 1 мкм [24].

Для получения нанокompозитов «металлическая матрица — керамические частицы» довольно широко используется механохимический метод [25–29]. Однако большие времена синтеза (десятки и даже сотни часов) приводят к значительному загрязнению конечных продуктов за счет натирания со стенок барабанов и шаров мельниц [30]. Кроме того, для рассматриваемых систем, как правило, не удается получать нанокompозиты с керамическими частицами только в результате одной меха-

нохимической обработки реагентов. Требуется дополнительный высокотемпературный отжиг [25, 26, 30].

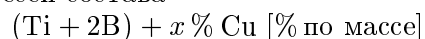
Несмотря на многообразие объектов, в которых химическое взаимодействие происходит по принципу реакций в матрице, общая идея применения данного подхода заключается в возможности регулирования реакционной способности компонентов реакции, управления морфологией и микроструктурой продуктов синтеза [31].

В работе [32] на примере системы Cu—TiB₂ предложен новый метод получения композитов, содержащих наноразмерные частицы упрочняющей фазы. Данный метод заключается в кратковременной предварительной механической активации смеси порошковых реагентов в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице, последующем СВС и дополнительной механоактивации продуктов СВС. Целью настоящей работы является более детальное изучение изменения основных параметров СВС-процессов в зависимости от продолжительности предварительной механической активации реакционных смесей и исследование состава и микроструктуры продуктов СВС до и после дополнительной механоактивации на примере модельной системы Cu—TiB₂. Кроме того, исследована возможность получения с помощью разработанного метода нанокompозитов с интерметаллическими матрицами из TiNi и Ni₃Al.

Композиционные материалы и покрытия, содержащие диборид титана, широко исследуются в последние годы [11, 13, 14, 18, 25, 27, 33]. Интерес к этому соединению обусловлен уникальным сочетанием его свойств: обладая высокими значениями температуры плавления, твердости и износостойкости, диборид титана является тепло- и электропроводящей керамикой. Поэтому композиции «металлическая матрица — TiB₂» весьма перспективны для создания материалов и покрытий, отвечающих требованиям высокой прочности, износостойкости и рассеяния больших потоков тепла.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления исходных смесей использовались порошки титана (98.5 %, марки ПТОМ), меди (99.7 %, ПМС-1) и аморфного бора (В 94, марки «А»). Механическую активацию смесей состава



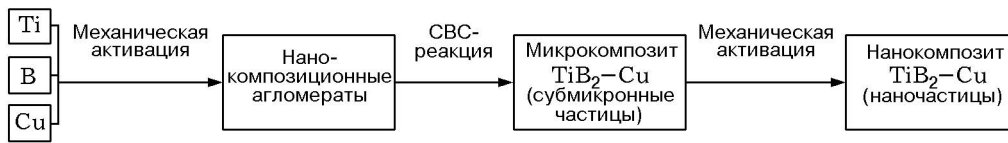


Рис. 1. Схема получения порошковых наноконкомпозитов

проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [34]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см^3 . Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 400 и 600 м/с^2 ($40g$ и $60g$). Для предотвращения окисления во время механоактивации барабаны с образцами вакуумировались и затем заполнялись аргоном до давления 0.3 МПа. После активации образцы выгружались из барабанов в боксе с аргоновой средой. Из реакционной шихты методом двустороннего прессования изготавливались образцы в форме параллелепипедов размером $50 \times 15 \times (7 \div 8)$ мм. Относительная плотность образцов составляла $0.53 \div 0.55$. В некоторых случаях СВС проводили и на образцах насыпной плотности. Образцы сжигали в проточном СВС-реакторе объемом 6 л. Перед иницированием процесса СВС реактор с образцом продували аргоном. Во время СВС и до полного остывания продуктов горения в реактор постоянно подавался аргон со скоростью 9.5 л/мин. Иницирование горения осуществляли с помощью запального состава $(\text{Ti} + 2\text{В}) + 35\% \text{ Ni}$, поджигая его нихромовой спиралью, нагреваемой электрическим током. И хотя в образцах, изготовленных из активированных смесей, иницирование СВС можно осуществить одной только нихромовой спиралью, для сохранения условий поджигания всегда использовался запальный состав.

Для измерения скорости (U_b) и температуры горения (T_b) использовались горизонтально расположенные образцы, состоящие из двух помещенных друг на друга прямоугольных брусков, между которыми на определенном расстоянии располагались вольфрам-рениевые термопары (ВАР5/ВР20) диаметром 100 мкм. Сигналы термопар записывались шлейфовым осциллографом Н-117/1. Реакционные смеси после механической активации, продукты СВС и продукты СВС после дополнительной активации исследовались с помощью рентгенофазового анализа (РФА),

сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Рентгенограммы снимались на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Электронно-микроскопическое изучение проведено на микроскопах JSM-T20 и JEM-2000 FX-II фирмы «JEOL». ДТА и ДСК проводились на приборах МОМ модели OD-102 (Венгрия) и Setaram-111 (Франция) в среде аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В случае традиционного СВС на порошковых смесях при разбавлении высокоэкзотермических смесей $\text{Ti} + \text{C}$ и $\text{Ti} + 2\text{В}$ медью и алюминием на графиках зависимости температуры горения от степени разбавления наблюдаются протяженные горизонтальные участки, соответствующие температурам кипения меди и алюминия [35].

В предварительных экспериментах было установлено, что для исследуемой системы, даже при введении 50 % Cu и обычного перемешивания реагентов в ступке, после сжигания образца на стенках реактора образуется красноватый конденсат мелкодисперсной меди. Увеличение массового содержания Cu в реакционной смеси приводит к дополнительному снижению температуры горения, и испарение меди уже не наблюдается, но при использовании исходных порошков указанных выше марок горение в спрессованных образцах не удается иницировать для составов, содержащих больше 60 % металла-разбавителя. Поэтому для дальнейших экспериментов был выбран состав с максимальным содержанием Cu , для которого еще осуществляется стабильное иницирование СВС (60 %).

Рассчитанная с использованием данных [36] адиабатическая температура горения этого состава равна 2307 К.

На рис. 1 приведена схема разработанного способа получения порошковых наноконкомпозитов.

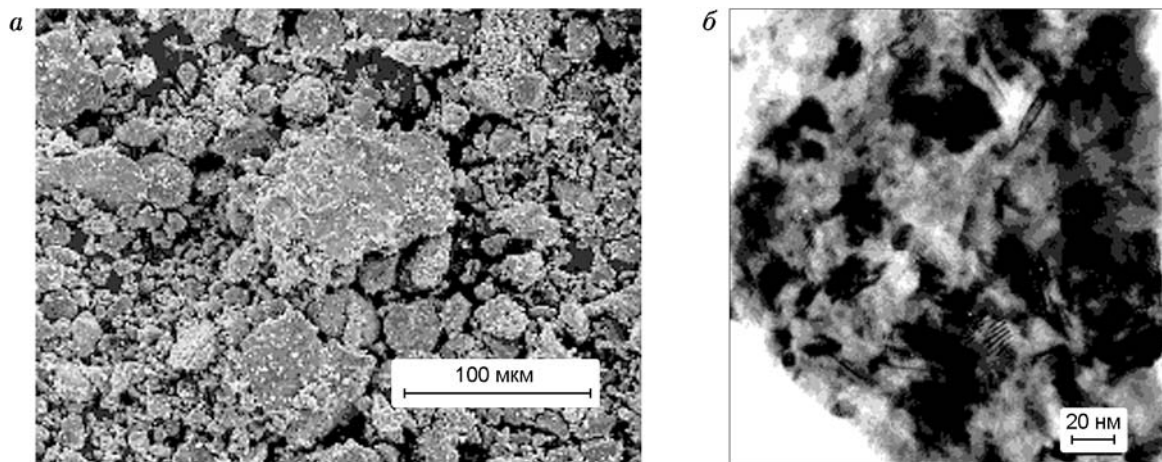


Рис. 2. Микрофотографии внешнего вида (*a*) и внутреннего строения (*б*) композитов, образующихся в результате 2 мин механической активации (60g) состава (Ti + 2.1В) + 60 % Cu

зитов. Технология трехступенчатая. На первой стадии смесь исходных порошков подвергается кратковременной механической активации в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице АГО-2. В результате реализующейся при механоактивации интенсивной пластической деформации реагентов образуются так называемые слоистые композиты [30, 37]. Здесь важно отметить, что уже через 30 с активации в используемой мельнице в продуктах невозможно обнаружить частицы исходных порошков, т. е. образование композитов начинается на самых ранних стадиях активации. Проведенные электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о сложном характере динамики изменения размеров и плотности образующихся композитов. И если плотность композитов постоянно растет при увеличении продолжительности механической активации, то их размеры более сложным образом зависят от времени активации. В интервале от 30 с до 2 мин отмечается постепенный рост числа крупных композитов с поперечными размерами до $100 \div 150$ мкм, некоторые из них имеют хорошо выраженную пластинчатую форму. Резко уменьшается количество мелких округлых агломератов с размерами $10 \div 20$ мкм.

При увеличении продолжительности активации от 2 до 6 мин наблюдается осреднение размеров композитов: исчезают самые крупные и продолжается сокращение числа самых мелких. Образец приобретает более однородное строение. Размеры основной части композитов составляют уже $30 \div 50$ мкм, и они приобре-

тают округлую форму. Частицы пластинчатой формы встречаются редко. В качестве примера на рис. 2 приведены микрофотографии внешнего вида и внутреннего строения композитов, полученные на сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах после 2 мин механической активации реакционной смеси.

Из данных рентгенофазового анализа следует, что в изучаемом составе продукты взаимодействия исходных реагентов не образуются даже после 30 мин активации (рис. 3). Наблюдаемое существенное уширение линий титана и меди принято связывать с уменьшением размера зерна реагентов до нанометрового уровня и созданием в образце высоких концентраций неравновесных дефектов и внутренних напряжений. Какая-то доля уширения может быть связана и с частичным образованием неоднородных по концентрации областей пересыщенных твердых растворов.

Из-за сильного ослабления интенсивностей рентгеновских пиков определить размер областей когерентного рассеяния и величину микроискажений кристаллической решетки реагентов, используя известные методы разделения вклада дисперсности и микродеформаций в физическое уширение линий [38], не представляется возможным. Размер зерна определяли при электронно-микроскопическом изучении образцов на просвет. Как видно из рис. 2, б, размер зерен в композитах уже через 2 мин активации не превышает 30 нм. После 5 мин размер зерен уменьшается до 10 нм.

Известно, что общими для всех наноматериалов являются следующие особенности:

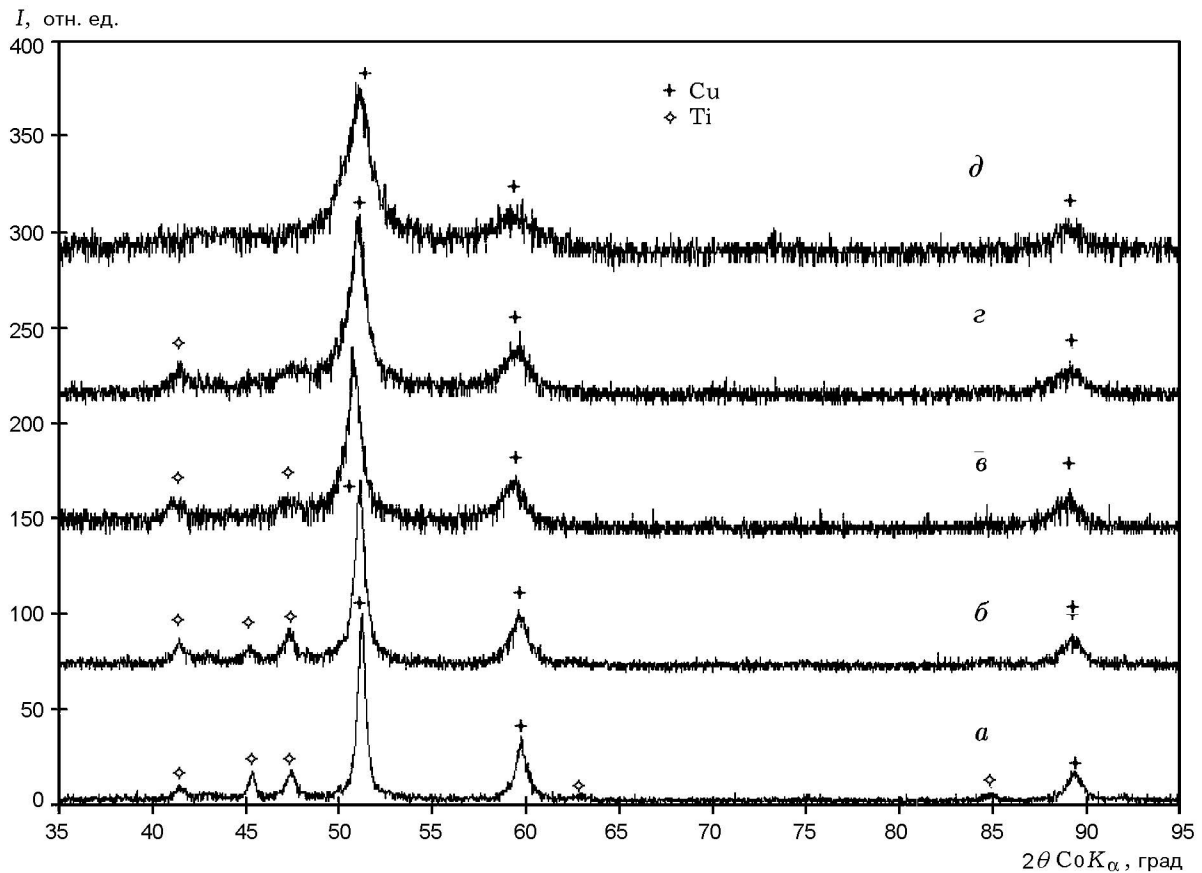


Рис. 3. Рентгенограммы смесей состава $(\text{Ti} + 2.1\text{B}) + 60\% \text{Cu}$ после 1 (а), 2 (б), 3 (в), 5 (г) и 30 мин (д) механической активации (60g)

териалов, полученных интенсивной пластической деформацией, являются высокие внутренние напряжения и искажения кристаллической решетки [39, 40]. Наиболее отчетливо и однозначно выявить искажения кристаллической решетки позволяет анализ картин Муара на электронно-микроскопических изображениях. Данный метод основан на том факте, что даже небольшие изменения в трансляционной симметрии приводят к заметным изменениям в картинах Муара, проявляющимся в искривлении изображений кристаллографических плоскостей и изменении расстояний между ними [41]. Проведенные исследования показали, что, во-первых, участки с картинками Муара практически всегда присутствуют на изображениях композитов (см., например, рис. 2, б) и, во-вторых, при увеличении продолжительности активации наблюдаются искривление полос Муара и изменение расстояния между ними. Кроме того, на некоторых

электронограммах удавалось наблюдать точечные рефлексы с азимутальным размытием, что также может свидетельствовать о значительных внутренних напряжениях в кристаллических решетках реагентов.

Как видно из рис. 3, для смесей, активированных в течение 30 мин, дифракционные отражения титана отсутствуют. Фактически исчезновение линий титана наблюдается уже при 6 мин активации. Однако при электронно-микроскопическом исследовании уширенные линии титана на картинах микродифракции наблюдаются и в образцах, подвергнутых 30-минутной активации. Поэтому отсутствие линий титана на рентгенограммах свидетельствует только о его переходе в нанокристаллическое, рентгеноаморфное состояние и о возможном частичном расхождении на образование пересыщенных твердых растворов.

Очевидно, что в исследуемой системе медь не может считаться инертным разбавителем,

так как согласно равновесной диаграмме состояния, в системе Ti—Cu образуется шесть интерметаллических соединений [42].

При комнатной температуре взаимные растворимости элементов в системе Ti—V—Cu малы. Так, растворимость титана в меди составляет менее 0.9 ат. % [42], а растворимость меди в титане пренебрежимо мала (точные данные отсутствуют). Растворимость бора в меди составляет 0.06 ат. % [43]. Надежные данные по растворимости титана в боре и бора в титане в литературе отсутствуют. Согласно [44] эти значения пренебрежимо малы.

Однако путем механического сплавления получены метастабильные пересыщенные твердые растворы титана в меди и меди в титане. Увеличение растворимости титана в меди и меди в титане до 10 ат. % достигнуто деформацией сплавов под высоким давлением [45]. При механической активации порошковых смесей Ti—Cu также достигается увеличение растворимости: по данным обзора [30] в сплавах, полученных механохимическим методом, растворимость меди в титане может достигать 10 ат. %, а растворимость титана в меди $0.6 \div 9.4$ ат. %. Для пересыщенных твердых растворов в системах Ti—V и Cu—V литературные данные отсутствуют.

Из-за сильного уменьшения интенсивности рентгеновских линий и их существенного уширения определение изменений параметров решетки меди и тем более титана не представляется возможным. Но приведенные литературные данные позволяют предположить возможность частичного образования в механоактивированных образцах исследуемой системы пересыщенных твердых растворов титана в меди и меди в титане.

Таким образом, данные, полученные при РФА и электронно-микроскопическом исследовании, свидетельствуют о том, что в результате интенсивной пластической деформации, реализующейся при активации реакционной смеси в планетарной шаровой мельнице, в образующихся композитах происходит значительное диспергирование реагентов, увеличивается площадь их контакта и создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений. Известно, что в порошковых смесях площадь контакта реагентов составляет $10^{-3} \div 10^{-7}$ общей площади частиц. Можно считать, что в образующихся композитах эта площадь увеличивается практически

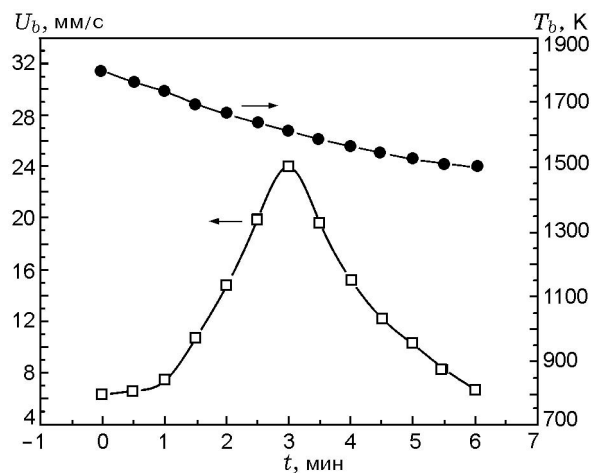


Рис. 4. Зависимости скорости и температуры горения прессованных образцов состава (Ti + 2.1V) + 60 % Cu от времени предварительной механической активации при 60g

до 1. Кроме того, очевидно, что на самых ранних этапах активации происходит разрушение оксидных слоев и адсорбированных пленок на частицах порошков, которые являются серьезным диффузионным барьером для начала взаимодействия. Имеющиеся к настоящему времени данные по влиянию предварительной активации СВС-систем показывают, что все эти факторы значительно увеличивают реакционную способность компонентов смеси и, в частности, снижают температуру начала химического взаимодействия реагентов. В некоторых составах — на сотни градусов [37].

На рис. 4 приведены зависимости скорости и температуры горения исследуемого состава от времени предварительной активации при самом энергонапряженном режиме работы мельницы (центробежное ускорение шаров 600 м/с^2). Каждая экспериментальная точка на графиках определена как среднеарифметическое трех-четырёх измерений. Характер изменения скорости горения, в виде кривой с максимумом, аналогичен обнаруженному в [37] при механической активации составов Ni + 13 % Al и Ni + 45 % Ti. Точно так же скорость горения изменяется практически независимо от температуры горения. Это дает основание предполагать общность процессов, протекающих при механоактивации этих трех составов, различающихся природой, количеством и механическими свойствами реагентов.

Очевидно, что восходящий участок зависимости $U_b(t)$ на рис. 4 связан с процессами, сопровождающими образование композитов, т. е. с изменением их размеров, формы, фракционного состава, плотности, а также с увеличением дисперсности реагентов в композитах и созданием высокой концентрации неравновесных дефектов. К сожалению, в настоящее время не представляется возможным выделить из этого многообразия факторов основные, наиболее существенно влияющие на скорость горения, так как неизвестен механизм распространения волны СВС в активированных системах. В [37] на основании экспериментального наблюдения распространения волны СВС по образцу, состоящему из крупных пластинчатых механоактивированных композитов состава Ni + 13 % Al, было высказано предположение, что в механоактивированных образцах в явном виде реализуется эстафетный механизм горения. В этом случае в качестве первого приближения можно считать, что линейная скорость горения определяется в основном только температуропроводностью от «горячего» (уже сгоревшего) композита к «холодному», а температура горения определяется скоростью тепловыделения за счет химического взаимодействия реагентов и отжига неравновесных дефектов внутри композитов. Отсюда следует, что возрастание U_b на рис. 4 естественно связать только с уменьшением теплового сопротивления на контактах композитов в образце, которое обусловлено изменением размера и плотности композитов, тогда как скорость тепловыделения внутри композитов, определяющая значения T_b , даже уменьшается при увеличении продолжительности активации. В [37] было показано, что скорость тепловыделения в механоактивированных образцах существенно снижается по сравнению с неактивированными образцами. По-видимому, на сегодняшний день только таким образом можно объяснить взаимную независимость скорости и температуры горения, наблюдаемую на рис. 4.

Отсюда, в частности, следует предположение, что для активированных СВС-систем, в которых не образуются композиты, а происходит лишь диспергирование реагентов, изменения скорости и температуры горения должны происходить симбатно. Получение таких образцов при механоактивации, по-видимому, возможно в составах, например, с достаточно большим содержанием малопластичного крем-

ния или, наоборот, высокопластичного нитрида бора. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Наблюдающееся на рис. 4 снижение скорости горения после максимума принято связывать с «отравлением» реакционной смеси продуктами взаимодействия, образующимися в результате активации, и тепловым «отравлением» [37]. Однако в настоящее время уже очевидно, что этот вопрос требует отдельного изучения для каждой СВС-системы. Полученные нами экспериментальные данные показывают, что, например, в смесях ниобия с алюминием горение в механоактивированных составах прекращается, когда на рентгенограммах продуктов активации появляется слабая линия основного отражения интерметаллида NbAl. С другой стороны, в системе титан — углерод СВС инициируется и в образцах, где линии карбида титана на рентгенограммах по интенсивности сравнимы с линиями исходного Ti. Отсюда следует, что определяющее значение для снижения скорости или даже прекращения горения имеет не только сам факт частичного образования продуктов взаимодействия уже при активации, но и вопрос о локализации этого продукта.

Так как при РФА и электронно-микроскопических исследованиях не обнаружено образования боридных фаз или интерметаллидов системы Ti—Cu в механоактивированных образцах, можно предположить, что подобными продуктами могут служить пересыщенные твердые растворы титана в меди и меди в титане [30, 45], образование которых наиболее вероятно при продолжительности активации свыше 3 мин.

Как показано на рис. 5, переход на более мягкий режим работы мельницы приводит к смещению максимума скорости горения к 5 мин активации и снижению максимальных значений U_b с 24 до 14.8 мм/с. Кроме того, наблюдается асимметричное уширение самой кривой. Изменение температуры горения еще более слабое, чем при 60g, и также никак не связано с изменением U_b .

По данным РФА продукты СВС при всех временах и режимах механоактивации состоят только из TiB₂ и Cu. В образце без предварительной активации образуется обычный, крупнопористый, хорошо проплавленный и прочный спек. После 1 мин активации на поверхности сгоревшего образца наблюдаются

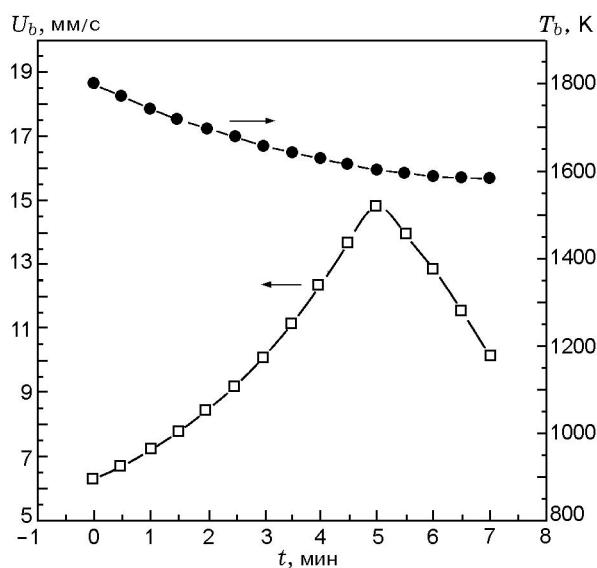


Рис. 5. Зависимости скорости и температуры горения прессованных образцов состава (Ti + 2.1В) + 60 % Си от времени предварительной механической активации при 40g

тонкие поперечные слои, что свидетельствует об автоколебательном режиме горения. Как показано на рис. 6, продукт СВС в этом случае представляет собой высокопористую, хорошо спеченную массу с множеством почти сферических частиц расплавленной меди на поверхности. В некоторых случаях на поверхности расплава наблюдаются тонкие пластинчатые частицы TiB₂.

При увеличении продолжительности механической активации форма и слоистое строение продуктов СВС сохраняются, но резко снижается их прочность. Так, после 3 мин активации продукт СВС представляет собой тонкослойный, рассыпающийся в руках спек. Исследование на сканирующем микроскопе показало, что продукты горения этих образцов состоят из частиц, по форме и размерам практически аналогичных исходным композитам. Наблюдается только частичное оплавление этих частиц (рис. 7). Некоторые крупные композиты разваливаются на более мелкие. Резко снижается размер частиц TiB₂. На рис. 8 приведена микрофотография поверхности сгоревшего композита. Частицы диборида титана выглядят здесь как светлые участки с размерами ≈0.1 мкм. Однако на поперечных сколах композитов хорошо видно оплавление внутренних участков этих продуктов горения.

Образцы, спрессованные из смесей, активи-

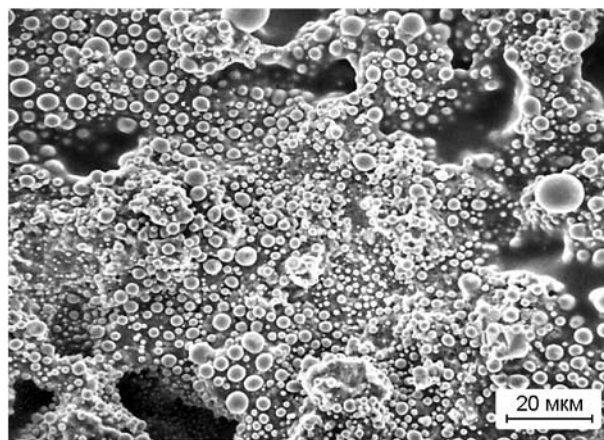


Рис. 6. Микрофотография продуктов СВС состава (Ti + 2.1В) + 60 % Си после 1 мин механической активации

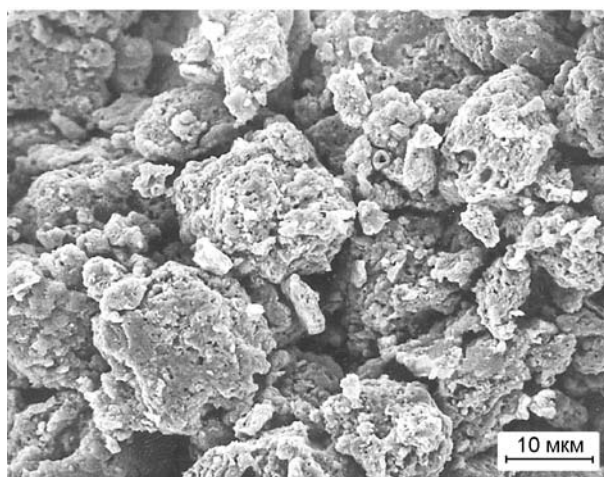


Рис. 7. Микрофотография частично оплавленных композитов

вированных в течение 4 ÷ 6 мин, уже при горении рассыпаются на плоские чешуйки размером 2 ÷ 5 мм. Электронно-микроскопическое изучение этих продуктов показало, что они состоят из совершенно не спеченных частиц, по форме и размерам не отличающихся от исходных композитов. На поверхности этих частиц наблюдается образование мелких пор с оплавленными краями. Следы плавления обнаруживаются тоже только внутри композитов.

Таким образом, наблюдающееся уменьшение прочности продуктов СВС по мере увеличения продолжительности механической активации реакционной смеси, как и разрушение об-

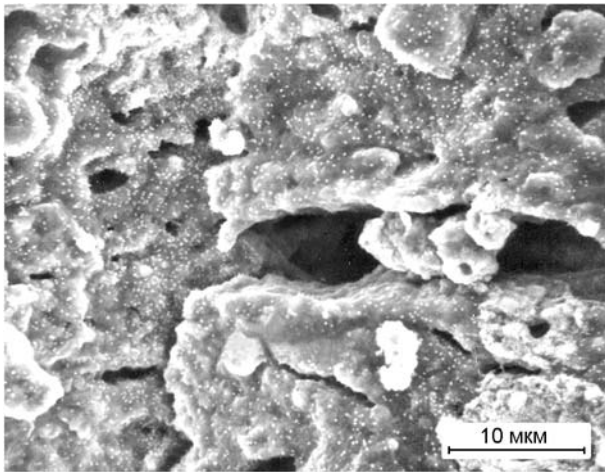


Рис. 8. Микрофотография поверхности сгоревшего композита

разцов во время горения, связано с уменьшением количества жидкой фазы, образующейся в волне горения. И хотя значения T_b даже на пределе горения (6 мин активации) несколько превышают температуру плавления меди, но малое время нахождения продуктов СВС при этой температуре горения не позволяет продуктам полностью расплавиться. Безусловно, именно низкие значения T_b и почти полное отсутствие жидкой фазы способствуют уменьшению размера частиц TiB_2 в продуктах СВС до ≈ 0.1 мкм.

Отсюда следует, что в технологическом плане использование предварительной активации СВС-смесей оказывается принципиальным, поскольку позволяет получать композиты, состоящие из металлической матрицы с однородно распределенными частицами диборида титана размером ≈ 0.1 мкм. Как следует из обзора [24], с помощью традиционного СВС в смесевых системах такие продукты получить невозможно.

Практически во всех работах по исследованию влияния предварительной активации СВС-систем было установлено снижение температуры горения. Связано это со значительным снижением температуры начала экзотермического взаимодействия реагентов в активированных смесях и кардинальным изменением динамики тепловыделения. В частности, в [37] было показано, что тепловыделение в составах $Ni + 13\% Al$ и $Ni + 45\% Ti$ после предварительной активации начинается и происходит при более низких температурах, чем в неактивиро-

ванных смесях, и протекает в несколько стадий. Это приводит к снижению скорости тепловыделения и, следовательно, к уменьшению температуры горения, несмотря даже на увеличение общего теплосодержания образца за счет аккумулялирования энергии активации.

Значительное снижение температуры начала экзотермического превращения для активированных образцов обнаружено и в исследуемой системе. На кривой ДТА порошковой смеси реагентов без активации наблюдается единственный, очень резкий и интенсивный экзотермический пик теплового взрыва при температуре 1160 К. На кривых ДСК активированных образцов в интервале температур от комнатной до 900 К имеется два последовательных экзотермических пика. Тепловыделение начинается при температуре 380 К независимо от продолжительности предварительной активации. При увеличении времени активации наблюдается небольшое смещение максимумов экзотермических пиков: первого — от 547 до 520 К, второго — от 820 до 700 К. При активации образца в течение 1 мин второй пик выражен не очень четко. В [37] было показано, что начальные стадии тепловыделения в исследованных СВС-системах с металлическими компонентами обусловлены процессами, протекающими при возврате сильнонаклепанных металлов. В исследуемой системе такими интенсивно деформированными металлами являются медь и титан. Хорошо известно, что в меди и ее сплавах отжиг дефектов начинается уже при комнатной температуре [46]. Этим, по-видимому, и можно объяснить начало тепловыделения на ДСК-кривых при таких низких температурах. На рентгенограммах механоактивированных образцов, отожженных в вакууме при температуре завершения первого тепловыделения на кривых ДСК (600 К), наблюдается только уменьшение ширины линий меди и титана.

По данным РФА после ДСК-экспериментов в продуктах отжига присутствуют TiB_2 в небольшом количестве, медь и интерметаллиды состава $TiCu_3$ и $TiCu_4$. Отсюда можно сделать вывод, что большая часть второго пика на ДСК-кривых обусловлена началом уже химического взаимодействия реагентов. Полученные данные позволяют предложить следующую качественную картину начальных стадий экзотермического взаимодействия реагентов в активированных образцах. Процесс начинает-

ся с отжига неравновесных дефектов, созданных в металлических компонентах реакционной смеси за счет интенсивной пластической деформации при механической активации. Это низкотемпературное тепловыделение «запускает» уже собственно химическое взаимодействие реагентов, сопровождающееся началом образования диборида титана и интерметаллидов системы Ti—Cu. Очевидно, что при скоростях повышения температуры в волне горения отжиг дефектов и начало химического взаимодействия реагентов сливаются в один общий процесс тепловыделения. Самое главное здесь, что начинается это тепловыделение при очень низкой температуре и происходит тоже в несколько растянутых по температуре стадий. Это приводит к снижению скорости тепловыделения, а следовательно, и к снижению температуры горения в активированных образцах.

Присутствие $TiCu_3$ и $TiCu_4$ в продуктах отжига при сравнительно низких температурах ДСК-экспериментов (максимальная температура 900 К) ставит вопрос о вполне вероятном образовании этих интерметаллидов и в волне горения и их роли в процессах СВС. Для выяснения этого вопроса провели следующие эксперименты. Порошковую смесь состава Ti + 3Cu активировали в АГО-2 в течение 1 мин и затем отожгли в вакуумной печи при $T = 1073$ К в течение 1 ч. К полученному двухфазному продукту отжига, состоящему из $TiCu_3$ и $TiCu_4$, добавили аморфный бор и провели дополнительную активацию (3 мин). После этого снова отожгли образец в вакуумной печи при $T = 1073$ К в течение 0.5 ч. По данным РФА в полученном продукте присутствуют только TiB_2 и Cu. Отсюда следует, что бор способен взаимодействовать с интерметаллидами системы Ti—Cu при сравнительно невысоких температурах с образованием диборида титана и меди. В [18] показана термодинамическая возможность таких реакций.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что если интерметаллиды системы Ti—Cu и образуются при повышении температуры в некоторых участках образца, то в результате последующего взаимодействия с бором в волне горения и зоне догорания эти соединения превращаются в TiB_2 и Cu.

Установленные особенности зависимости скорости и температуры горения от времени предварительной активации реакционной смеси позволяют предсказуемым образом управ-

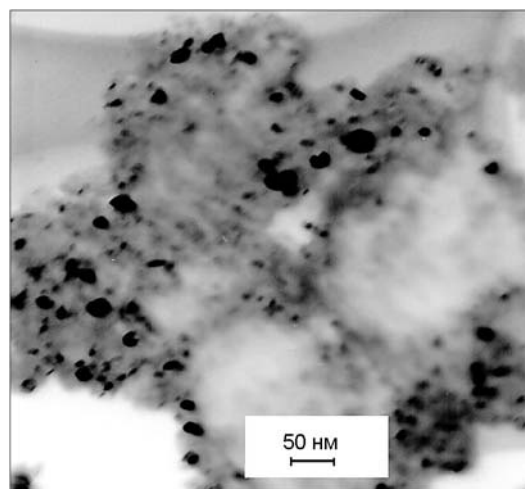


Рис. 9. Микроструктура нанокompозитов $TiB_2 + 60\% Cu$ после дополнительной 5-минутной активации продуктов СВС (60g)

лять температурой и агрегатным состоянием продуктов СВС, а следовательно, и дисперсностью частиц упрочняющей фазы. Помимо этого температура горения и размер частиц TiB_2 зависят и от содержания металлической матрицы в смеси. То есть существует несколько параметров процесса, которыми можно управлять для получения желаемого результата.

Третий этап разработанной технологии заключается в механической активации уже продуктов СВС. Эта дополнительная обработка продуктов СВС приводит к еще более существенному диспергированию диборида титана и вновь создает высокую концентрацию неравновесных дефектов в металлической матрице за счет высокоинтенсивной пластической деформации. Дефекты, созданные на стадии предварительной активации, отжигаются в процессе СВС. Данные просвечивающей электронной микроскопии (рис. 9) показывают, что размер частиц TiB_2 после 5-минутной активации продуктов СВС составляет $30 \div 50$ нм и практически не меняется с увеличением времени обработки. Размер частиц основной фракции нанокompозитного порошка после такой обработки составляет $30 \div 40$ мкм.

Таким образом, дополнительная механическая активация продуктов СВС, помимо диспергирования частиц TiB_2 до нанометровых размеров, создает возможность достижения за счет интенсивной пластической деформации принципиально нового уровня свойств матери-

ала матрицы, характеризующегося очень малым размером зерен, высокими внутренними напряжениями и высокой концентрацией неравновесных дефектов [39]. Кроме того, дополнительная активация может использоваться для получения составов с повышенным содержанием матрицы, получение которых невозможно непосредственным СВС в матрице, а также для введения функциональных добавок в конечный продукт. В частности, именно этим методом проводилось разбавление исходного СВС продукта, содержащего 60 % меди, до содержания меди $90 \div 95$ %.

Так как продолжительность предварительной механической активации исходных реагентов и последующей активации продуктов СВС составляет всего несколько минут (меньше 6 мин на используемой мельнице), резко снижается вероятность загрязнения продуктов активации за счет натира. Его можно сократить практически до нуля, если предварительно стенки барабанов и шары футеровать обрабатываемым материалом. Кроме того, небольшие времена активации позволяют надеяться на возможность реализации этой технологии на гораздо больших объемах реакционных смесей, на аппаратах с более высокой производительностью, чем у используемой лабораторной мельницы.

Очевидно, что кроме диборида титана упрочняющей фазой могут быть и другие бориды, карбиды и силициды с достаточно высокими значениями теплот образования, необходимыми для осуществления в системе процесса СВС, например, карбид титана, силициды молибдена, ниобия и некоторые другие соединения [35]. Разработанная технология может быть использована для получения нанокompозитов как с металлическими (Cu, Ni, Al и т. п. и их сплавы), так и с интерметаллическими (NiTi, NiAl, Ni₃Al, TiAl и др.) матрицами. Составы с интерметаллидами представляют особый интерес, так как их компоненты (например, Ni с Al или Ti с Ni) могут сами взаимодействовать при определенных условиях в режиме СВС [47]. В результате проведенных экспериментов установлено, что более целесообразно использовать в качестве матрицы не готовые интерметаллиды, а смеси исходных компонентов. После предварительной активации реакционной смеси интерметаллиды матрицы и частицы упрочняющей фазы образуются в одном СВС-процессе.

В частности, при использовании данного подхода получены нанокompозитные порошки с матрицами из интерметаллидов систем Ni—Al и Ti—Ni. Причем в последнем случае удалось подобрать режимы предварительной активации, позволившие снизить массовое содержание «основного» СВС-состава (Ti + 2B) до 10 %.

По данным РФА в продуктах горения помимо TiB₂ присутствуют TiNi (основная фаза), Ti₂Ni и TiNi₃. Судя по интенсивностям рентгеновских линий, при изменении содержания в реакционной смеси «вспомогательного» состава (Ti + Ni) и продолжительности предварительной активации, наблюдается изменение соотношения количества двух последних фаз, но основной всегда остается TiNi. Здесь следует отметить, что многофазность продуктов является характерной особенностью данной системы, так как монокелид титана при температурах ниже $800 \div 600$ °C распадается на Ti₂Ni и TiNi₃ по эвтектоидной реакции [42, 48].

После дополнительной механической активации продуктов СВС на рентгенограммах остается только один очень широкий пик, соответствующий основной линии TiNi. Сильно возрастает фон. Однако непродолжительный вакуумный отжиг при температуре $500 \div 600$ °C возвращает образец в исходное многофазное состояние. Аналогичное поведение СВС продуктов после активации и последующего отжига наблюдалось в [37] и для образцов состава Ni + 45 % Ti.

При использовании в качестве «матричного» состава Ni + 13Al устойчивое инициирование горения в механоактивированной смеси наблюдается при массовом содержании Ti + 2B не меньше 20 %. В отличие от предыдущей системы в продуктах СВС помимо TiB₂ и Ni₃Al всегда присутствует небольшое количество TiB.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный способ позволяет получать только порошковые нанокompозиты. Очевидны пути прямого использования этих порошков. Например, проведены предварительные эксперименты по снижению коэффициента трения при добавлении наших порошков в смазочные масла. Начаты работы по холодному газодинамическому [49], детонационному и кумулятивному напылению покрытий. Однако наибольший интерес представляет получение объемных материалов из этих нанокompозитных

порошков с максимально возможным сохранением наноразмерного состояния упрочняющей фазы. В результате проведенных исследований установлено, что эволюция наноструктуры полученных композитов при компактировании может приводить к получению различных микроструктур в объемных материалах в зависимости от способа воздействия. Анализ результатов механических испытаний и микроструктурных исследований показал, что сохранение наноразмерности частиц упрочняющей фазы и высокая плотность компактного материала достигаются при одновременном воздействии на образец давления и температуры, исключающих плавление матрицы. Наличие жидкой фазы приводит к агломерации и существенному росту частиц диборида титана [50–52]. При использовании неравновесных методов компактирования и спекания удается свести к минимуму процессы роста частиц упрочняющей фазы. Наиболее перспективными представляются результаты, полученные при спекании в плазме импульсного электроискрового разряда (SPS-спекание) [50–52] и при компактировании взрывом [53].

В неравновесных условиях, реализующихся при SPS-спекании в композите $\text{TiB}_2 + 43\% \text{Cu}$ (по объему), из наночастиц образуется сплошной каркас, состоящий из зерен диборида титана размером ≈ 100 нм, строение которого хорошо выявляется при удалении меди электрохимическим травлением. Именно этим объясняются высокие значения прочности и микротвердости спеченных образцов [50–52]. Кроме того, электрохимическое удаление меди из приповерхностных слоев образца позволяет получать функционально-градиентный материал.

С помощью компактирования взрывом нанокompозитных порошков состава $\text{Cu} + 10\% \text{TiB}_2$ (по массе) получены электроды, испытания которых на модельном коаксиальном ускорителе при нагрузках в 180 кА и длительности каждого разряда в 50 мкс показали значительное увеличение ресурса по сравнению со стандартными медными или медно-вольфрамовыми электродами [53]. Поведение нанокompозиционного материала в условиях электрической эрозии сильноточного дугового разряда указывает на возможность создания нового класса эрозионно стойких материалов, принципиально отличающихся механизмом деградации и имеющих повышенный

ресурс работы. Нанокompозитные электроды могут составить альтернативу традиционным электродным материалам — меди и композитам на ее основе, получаемым компактированием смесей микронных порошков.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сергеев Г. Б.** Нанохимия металлов // *Успехи химии*. 2001. Т. 70, № 10. С. 915–933.
2. **Бучаченко А. Л.** Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы // *Успехи химии*. 1999. Т. 68, № 2. С. 99–118.
3. **Губин С. П.** Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // *Росс. хим. журн.* 2000. Т. 44, № 6. С. 23–31.
4. **Kaczmar J. W., Pietrzak K., Wlosinski W.** The production and application of metal matrix composite materials // *J. Mater. Sci. Process. Technol.* 2000. V. 106. P. 58–67.
5. **Xinghong Zhang, Changqing Hong, Jiecai Han, Hexin Zhang.** Microstructure and mechanical properties of $\text{TiB}_2/(\text{Cu}, \text{Ni})$ interpenetrating phase composites // *Scripta Materialia*. 2006. V. 55. P. 565–568.
6. **Maity P. C., Panigrahi S. C.** Metal and intermetallic matrix in situ particle composites // *Key Eng. Mater.* 1995. V. 104–107. P. 313–328.
7. **Kennedy A. R., Karantzalis A. E., Wyatt S. M.** The microstructure and mechanical properties of TiC and TiB_2 -reinforced cast metal matrix composites // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 34. P. 933–940.
8. **Weissgaerber T., Sauer C., Kieback B.** Nanodispersion-strengthened metallic materials // *Proc. of the 1st Korea-Germany Joint Seminar «Nanostructured Materials», Ulsan.* 2004. P. 187–195.
9. **Baikalova Yu. V., Lomovsky O. I.** Solid-state synthesis of tungsten carbide in an inert copper matrix // *J. Alloys Comp.* 2000. V. 297. P. 87–91.
10. **Travitzky N., Kumar P., Sandhage K. H., et al.** In-situ synthesis of Al_2O_3 reinforced Ni-based composites // *Adv. Eng. Mater.* 2003. V. 5, N 4. P. 256–259.
11. **Tu J. P., Wang N. Y., Yang Y. Z., et al.** Preparation and properties of TiB_2 nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing // *Mater. Lett.* 2002. V. 52. P. 448–452.
12. **Jiang W. H., Fei J., Han X. L.** Synthesis of titanium and tungsten carbides in iron matrixes // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. V. 20. P. 283–284.
13. **Dallaire S., Legoux J.-G.** Synthesis of TiB_2 in liquid copper // *Mater. Sci. Eng. A.* 1994. V. 183, N 1–2. P. 139–144.
14. **Lee J., Jung J. Y., Lee E.-S., et al.** Microstructure and properties of titanium boride dispersed Cu alloys fabricated by spray forming //

- Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 277, N 1–2. P. 274–283.
15. **Leong C. C., Lu L., H. Fuh J. Y., Wong Y. S.** In-situ formation of copper matrix composites by laser sintering // Mater. Sci. Eng. A. 2002. V. 338, N 1–2. P. 81–88.
 16. **Полубояров В. А., Коротаева З. А., Корчагин М. А. и др.** Применение механически активированных ультрадисперсных керамических порошков для улучшения свойств металлов и сплавов // Наука — производству. 2002. № 2 (52). С. 2–8.
 17. **Gotman I., Koczak M. J., Shtessel E.** Fabrication of Al matrix in situ composites via self-propagating synthesis // J. Mater. Sci. Eng. A. 1994. V. 187, N 2. P. 189–199.
 18. **Xu Q., Zhang X., Han J., et al.** Combustion synthesis and densification of titanium diboride-copper matrix composite // Mater. Lett. 2003. V. 57. P. 4439–4444.
 19. **Yi H. C., Woodger T. C., Moore J. J., Guigne J. Y.** Combustion synthesis of HfB₂ — Al composites // Metall. Mater. Trans. B. 1998. V. 29. P. 877–887.
 20. **Zhang X., He X., Han J., et al.** Combustion synthesis and densification of large-scale TiC-xNi cermets // Mater. Lett. 2002. V. 56. P. 183–187.
 21. **Fu Z. Y., Wang H., Wang W. M., Yuan R. Z.** Composites fabricated by self-propagating high-temperature synthesis // J. Mater. Process. Technol. 2003. V. 137. P. 30–34.
 22. **Питюлин А. Н.** Силовое компактирование в СВС-процессах // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Изд-во «Территория», 2001. С. 333–353.
 23. **Рогачев А. С., Пономарев В. И.** Фазо- и структурообразование в СВС-процессах // Там же. С. 94–121.
 24. **Сычев А. Е., Мержанов А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 2. С. 157–170.
 25. **Dong S. J., Zhou Y., Shi Y. W., Chang B. H.** Formation of a TiB₂-reinforced copper-based composite by mechanical alloying and hot pressing // Metall. Mater. Trans. A. 2002. V. 33, issue 4. P. 1275–1280.
 26. **Biselli C., Morris D. G., Randall N.** Mechanical alloying of high-strength copper alloys containing TiB₂ and Al₂O₃ dispersed particles // Scripta Metall. Mater. 1994. V. 30, N 10. P. 1327–1332.
 27. **Yuasa E., Morooka T., Laag R., et al.** Microstructural changes of Cu-Ti-B powders during mechanical alloying // Powder Metall. 1992. V. 35, N 2. P. 120.
 28. **Wexler D., Fenwick A., Calca A.** Influence of milling mechanism on synthesis of TiB₂ and TiB/TiB₂ composites // J. Metastable and Nanocrystalline Mater. 2003. V. 15–16. P. 199–204.
 29. **Ying D. Y., Zhang D. L.** Processing of Cu-Al₂O₃ metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 286, N 1. P. 152–156.
 30. **Suryanarayana C.** Mechanical alloying and milling // Progress in Mater. Sci. 2000. V. 46. P. 1–184.
 31. **Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.** Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
 32. **Дудина Д. В., Ломовский О. И., Корчагин М. А. и др.** Применение методов механической обработки для in situ синтеза TiB₂—Cu нанокompозита // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Тр. VI Всерос. (международ.) конф. М.: МИФИ, 2002. С. 145–148.
 33. **Yih P., Chung D. D. L.** Titanium diboride copper-matrix composites // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 1703–1709.
 34. **А. с. № 975068 (СССР).** Планетарная мельница /Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. // Бюл. изобрет. 1982. № 43.
 35. **Мержанов А. Г.** Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000.
 36. **Schick H. L.** Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. New York; London: Academic Press, 1966.
 37. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Боханов Б. Б. и др.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I, II // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 51–68.
 38. **Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия** / А. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев М.: Металлургия, 1986.
 39. **Валиев Р. З., Александров И. В.** Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000.
 40. **Валиев Р. З.** Развитие методов интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных материалов с уникальными свойствами // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Тр. VI Всерос. (международ.) конф. М.: МИФИ, 2002. С. 149.
 41. **Электронная микроскопия тонких кристаллов** / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон и др. М.: Мир, 1968.
 42. **Диаграммы состояния двойных металлических систем:** Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000. Т. 2. С. 337–341.
 43. **Вол А. Е.** Строение и свойства двойных металлических систем / Под ред. Н. В. Агеева. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1959. Т. 1. С. 701–703.

44. Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. М.: Металлургия (Челябинское отд-ние), 1991.
45. Добромыслов А. В., Чурбаев Р. В., Елькин В. А. Механическое легирование сплавов системы титан-медь под высоким давлением // Физика металлов и металловедение. 1999. Т. 87, № 2. С. 59–64.
46. Мак Лин Д. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1965.
47. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
48. Хачин В. Н., Пушин В. Г., Кондратьев В. В. Никелид титана. Структура и свойства. М.: Наука, 1992.
49. Surov D. V., Lomovsky O. I., Korchagin M. A., et al. Cold gasdynamic spraying of nanocomposites produced through mechanochemical method // Abstr. of X Intern. Seminar «Nanotechnology and physics of nanocrystalline materials». Yekaterinburg: UB RAS Publishers, 2005. P. 17–18.
50. Panin V. E., Korchagin M. A., Lomovsky O. I., et al. Consolidation and mechanical properties of metal and intermetallic matrix nanocomposites produced using high-energy ball milling // Phys. Mesomech. 2004 V. 7, N 2. P. 44–52.
51. Дудина Д. В. Синтез диборида титана в медной матрице и разработка композиционных материалов на основе системы TiB_2-Cu . Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2004.
52. Ляхов Н. З., Панин В. Е., Дудина Д. В. и др. Разработка конструкционных материалов на основе нанокompозитных порошков // Физ. мезомеханика. 2003. Т. 6, № 2. С. 63–76.
53. Дудина Д. В., Ломовский О. И., Корчагин М. А., Мали В. И. Реакции в металлической матрице: синтез и свойства нанокompозитов TiB_2-Cu // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 12. С. 319–325.

Поступила в редакцию 21/XII 2005 г.
