

на правах рукописи

**Евдокимов Андрей Анатольевич**



**ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО  
НИТРИДА ТИТАНА И ПОЛУЧЕНИЕ TiN-КЕРАМИКИ МЕТОДОМ  
ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

Специальность 05.14.12 – Техника высоких напряжений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кафедра «Электроснабжение промышленных предприятий»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, с.н.с.  
**Сивков Александр Анатольевич**

**Официальные оппоненты:**

**Найден Евгений Петрович** – д.ф.-м.н., профессор, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова, зав. сектором физики магнитных материалов научно-образовательного центра.

**Назаренко Ольга Брониславовна** – д.т.н., профессор, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор кафедры Экологии и безопасности жизнедеятельности.

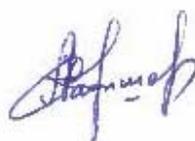
**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт», г. Москва

**Защита состоится** «04» декабря 2013 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д212.269.10 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**С диссертацией можно ознакомиться** в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского 55.

Автореферат разослан «30» октября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д212.269.10, д.т.н., с.н.с.



Кабышев А.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Потребность в функциональных материалах для изготовления абразивного и лезвийного инструмента с высокими физико-механическими характеристиками постоянно возрастает. Одним из основных принципиальных направлений значительного повышения свойств керамических материалов и твердых сплавов является переход от крупнозернистой микроструктуры к субмикро- и наноструктуре. Для этого требуется сырьевая база в виде чистых субмикронных и нанодисперсных материалов с монокристаллической структурой частиц сверхтвердых материалов. Синтез и получение дисперсных сверхтвердых материалов, в частности нитрида титана, осуществляется в сложном и многостадийном процессе химических и физико-механических преобразований и не обеспечивает получения достаточно чистых монокристаллических ультрадисперсных порошков со средним размером кристаллитов порядка 50...100 нм при ширине распределения не более 200...300 нм. Существующие технологии компактирования и получения объемных керамических материалов, состоящие, как правило, из двух стадий: прессования и спекания, не позволяют получать материалы с субмикронной и наноструктурой из-за невозможности подавления рекристаллизации частиц порошка и роста зерна при спекании.

Настоящая работа посвящена развитию метода прямого плазмодинамического синтеза и получения ультрадисперсного кристаллического нитрида титана и композиций на его основе в едином кратковременном (до 1 мс) цикле истечения гиперзвуковой плазменной струи титан-содержащей плазмы в азотную атмосферу. Для получения из ультрадисперсного порошка нитрида титана плазмодинамического синтеза керамики с субмикронной структурой использовался метод искрового плазменного спекания, самый передовой на текущий момент, но требующий оптимизации режимных параметров процесса.

**Цель диссертационной работы** заключается в разработке научно-технических основ и оптимизации режимных параметров полного цикла электрофизических процессов плазмодинамического синтеза порошкообразного нитрида титана и получения на его основе нитридтитановой высокоплотной керамики с субмикронной структурой и высокими физико-механическими характеристиками методом искрового плазменного спекания.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния формы импульса тока, энергетических и режимных параметров электропитания ускорителя, а также внешних условий на эффективность электроэрозионной наработки титана с поверхности ускорительного канала и характеристики продукта плазмодинамического синтеза.

2. Разработка технических решений и исследование возможностей получения в едином процессе ультрадисперсных композиций на основе нитрида титана с введением металлической компоненты на примере меди.

3. Оптимизация режимных параметров процесса искрового плазменного спекания с целью получения высокоплотной нитридтитановой керамики с субмикронной структурой и высокими физико-механическими характеристиками.

**Основная идея** работы заключается в использовании плазмы сильноточного импульсного разряда для реализации полного цикла процессов синтеза ультрадисперсного TiN и получения на его основе керамики с субмикронной структурой.

### **Научная новизна и основные положения, выносимые на защиту**

1. Разработаны способы повышения энергоэффективности электроэрозионной на-

работки материала в ускорителе за счет отсечки «хвостовой» части импульса электропитания с переключением тока во вторичную нагрузку и частичного наложения импульсов в частотном режиме работы.

2. Предложены способы и устройства для получения ультрадисперсных композиций TiN-металл (на примере меди) плазмодинамическим методом с широкими возможностями регулирования соотношения компонентов

3. Определены параметры импульсного электропитания и условия проведения синтеза, обеспечивающие доминирование в продукте фазы TiN в виде ультрадисперсной фракции монокристаллического порошка и крупной фракции с субмикронной структурой.

4. Определены параметры процесса искрового плазменного спекания, обеспечивающие получение субмикронной TiN-керамики с высокими физико-механическими характеристиками из порошков плазмодинамического синтеза.

#### **Практическая значимость работы.**

1. Показана возможность реализации полного цикла получения TiN-керамики с высокими физико-механическими свойствами, состоящего из этапа синтеза дисперсного сырья плазмодинамическим методом и этапа его консолидации методом искрового плазменного спекания. Получены образцы TiN-керамики, испытания которых показали перспективность ее использования в качестве материала для изготовления лезвийного металлообрабатывающего инструмента.

2. Разработаны и реализованы технические решения, позволяющие в едином цикле работы КМПУ получать ультрадисперсные композиции на основе TiN с введением в требуемом количестве металлической компоненты (например, меди).

Результаты работы могут быть использованы на предприятиях предприятий, занимающихся производством керамических и композиционных материалов и лезвийного инструмента. Практическая значимость подтверждается: двумя патентами на изобретение: №2442095РФ (опубликовано 10.02.2012, приоритет 26.08.2010) «Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель», Сивков А.А., Евдокимов А.А., Герасимов Д.Ю.; №2459394РФ (опубликовано 20.08.2012, приоритет 06.12.2010) «Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель» Сивков А.А., Евдокимов А.А., Герасимов Д.Ю.; актом испытаний режущих свойств керамики на кафедре технологии автоматизированного машиностроительного производства НИТПУ; актами приемки-сдачи работ по госбюджетным НИР.

#### **Реализация работы.**

Результаты диссертационной работы реализованы при выполнении госбюджетных НИР, проводившихся в рамках федеральной целевой программы Министерства Образования РФ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» по мероприятию 1.3.2 «Проведение научных исследований целевыми аспирантами» (ГК 14.740.11.1237) и федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы" по мероприятию 1.8 «Проведение исследований с использованием уникальных стендов и установок, а также уникальных объектов научной инфраструктуры (включая обсерватории, ботанические сады, научные музеи и др.), научных организаций и образовательных учреждений высшего профессионального образования» (ГК 14.518.11.7017)

**Личный вклад автора** заключается в постановке и проведении экспериментов, обработке и анализе полученных данных.

#### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих

конференциях и симпозиумах: «Энергетика: экология, надежность, безопасность» (2009, 2011 годы), «Современные техника и технологии» (2009-2013 годы), «Новые материалы. Создание, структура, свойства» (2009 год), «Наука. Технологии. Инновации» (2009, 2010 годы), «Перспективы развития фундаментальных наук» (2010-2013 годы), «Электроэнергия: от получения и распределения до эффективного использования» (2010 год), «International Symposium on High Current Electronics (2010, 2012 год)», «IV Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО»» (2011 год), «Энергосберегающие технологии (2011 год)», «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (2013).

### Публикации.

По теме диссертации автором опубликовано 48 работ, из них 11 статей в журналах, рекомендованных ВАК. Получено 2 патента на изобретения.

### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и 3 приложений. Основной текст диссертации изложен на 197 страницах, включая 97 рисунков, 14 таблиц и список цитируемой литературы из 195 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационных исследований, сформулирована цель и поставлены их задачи, сформулированы защищаемые положения и практическая значимость работы.

**В первой главе** рассмотрены физико-химические и механические свойства нитрида титана и области его применения. Проанализированы методы синтеза и получения ультрадисперсных сверхтвердых материалов, в том числе нитрида титана, а также методы их консолидации и получения керамических материалов и твердых сплавов.

**Во второй главе** кратко изложены методики синтеза и получения дисперсного TiN в экспериментальных условиях, основанных на использовании высоковольтного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозионного типа с сильноточным разрядом типа Z-пинч. Устройство, схема и принцип действия КМПУ показаны на рисунке 1, где стрелками обозначен контур протекания тока в рабочем цикле. Основным элементом экспериментального стенда является секционированный емкостной накопитель энергии (ЕНЭ) на  $W_C=600$  кДж при зарядном напряжении  $U_{зар} \leq 5,0$  кВ и суммарной емкости  $C=28.8$  мФ, который является импульсным источником электропитания КМПУ.

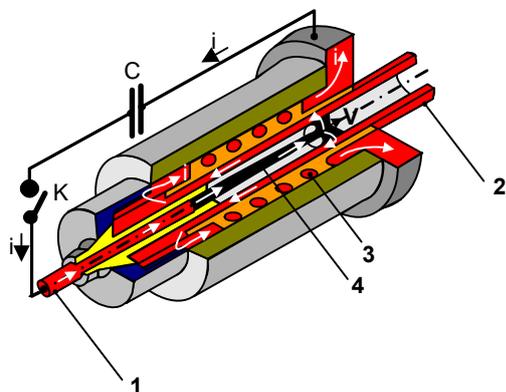


Рисунок 1 - КМПУ в рабочем цикле.

1. Центральный электрод-стержень, 2. Электрод-ствол, 3. Соленоид индукционной системы 4. Плазменная структура разряда

ЕНЭ состоит из 16 одинаковых секций, коммутируемых управляемыми разрядниками, что позволяет в широких пределах менять энергетические параметры источника и подводенную к ускорителю энергию  $W$ . Преимуществом метода прямого плазмодинамического синтеза и получения ультрадисперсного (УДП) кристаллического TiN с кубической структурой является то, что процесс реализуется в едином кратковременном (порядка  $10^{-4} \dots 10^{-3}$  с) цикле работы сильноточного (порядка  $10^5$  А) КМПУ. Метод является прямым, так как металлический титан, нарабатывается электроэрозионным путем с поверхности ускорительного канала (УК) титанового

электрод-ствол, 3. Соленоид индукционной системы 4. Плазменная структура разряда

ствола, поступает в плазму ускоряемого разряда с круговой плазменной перемычкой и выносится из УК в виде гиперзвуковой плазменной струи в свободное пространство герметичной камеры-реактора (КР), заполненное газообразным  $N_2$  при комнатной температуре и давлении от 0.1 до 3.0 атм.  $N_2$  является вторым прекурсором для синтеза TiN. Синтез происходит в головном скачке уплотнения плазменной струи, со свободной поверхности которого происходит распыление жидкой фазы с последующим охлаждением и кристаллизацией материала.

Энергетические характеристики работы КМПУ – импульсный рабочий ток  $i(t)$  и напряжение на электродах  $u(t)$  – регистрировались трансформатором Роговского и омическим делителем напряжения на цифровой осциллограф Tektronix. Динамика струи исследовалась с помощью высокоскоростной киносъемки на ВФУ-1.

Для получения керамики использовался самый передовой метод искрового плазменного спекания (spark plasma sintering - SPS), позволяющий подавлять процесс рекристаллизации и получать предельно плотный объемный материал с субмикро- и наноструктурой. Специфика заключается в нагреве прессовки импульсным током  $\sim(10^2-10^3)$  А, протекающим, как по графитовой пресс-форме, так и по микроискрам между частицами порошка в вакууме при статическом сжатии между графитовыми пуансонами. Плазма микрозарядов является основным источником высокой температуры и тепловой энергии, обеспечивающих плавление поверхностных слоев материала частиц и их спекание без перехода в жидкую фазу основного объема и увеличения размеров зерна микроструктуры керамики. Исследования по оптимизации режима проведены на установке Spark Plasma Sintering Machine S515.

Аналитические исследования продукта плазмодинамического синтеза и материала SPS-TiN-керамики проведены с использованием современных методов, оборудования и программных продуктов: рентгеновской дифрактометрии (XRD) (Shimadzu XRD6000, Shimadzu XRD7000 (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda=1,541 \text{ \AA}$ )); программы полнопрофильного структурно-фазового анализа PowderCell 2.4 и базы структурных данных PDF4+; электронной сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) микроскопии (Philips SM-12, JEOL JEM-2100F, JEOL JSM-7500F JEOL, Quanta 200 3D, Philips TM-3000); лазерно-дифракционного анализа распределения частиц по размерам (SALD) (Shimadzu SALD 7101); нано- и микротвердомерии (Nanohardness Tester CSEM instrument); скретч-тестирования (Microscratch Tester CSEM instrument) и оптической профилометрии (MICRO MEASURE 3D station).

**В третьей главе диссертации** представлены результаты исследований удельной интегральной электроэрозионной наработки (эффективности наработки) материала с поверхности УК  $m/\Delta W$  титанового ствола.

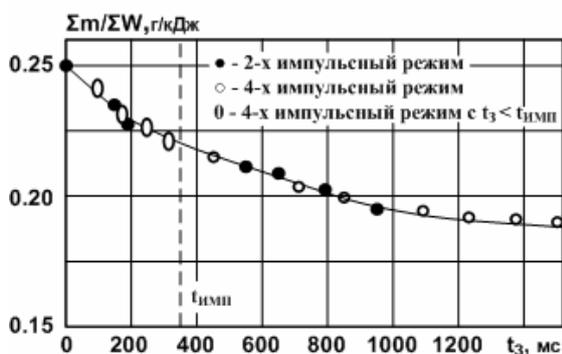


Рисунок 2 - Зависимость  $\Sigma m/\Sigma W$  от длительности задержки  $t_3$  между началами последовательных импульсов электропитания.

Подтверждена закономерность (рисунок 2) повышения эффективности наработки титана в частотном 4х-импульсном режиме работы КМПУ с уменьшением времени задержки  $t_3$  между последовательными импульсами электропитания в диапазоне подведенной энергии до  $W=200$  кДж независимо от давления азота в КР  $P_0$  от 0.5 атм до 3.0 атм.

Частотный режим создавался последовательным питанием КМПУ от 4-х одинаковых секций ЕНЭ ( $C_{1-4}=7,2$  мФ) при одинаковом  $U_{3AP}=3,0$  кВ. Минимальная эффективность  $\Sigma m/\Sigma W=0,14...0,18$  г/кДж имеет место при  $t_3>10$  сек., практически в режиме

однократных импульсов. Максимальная наработка  $\sim 0.25$  г/кДж достигается при одновременном запуске всех секций ЕНЭ ( $t_3=0$ ). Однако при этом более чем в 1,5 раза увеличивается амплитуда тока импульса  $I_m$ , что нежелательно из-за высоких электродинамических и электротермических нагрузок. Близким к оптимальному можно

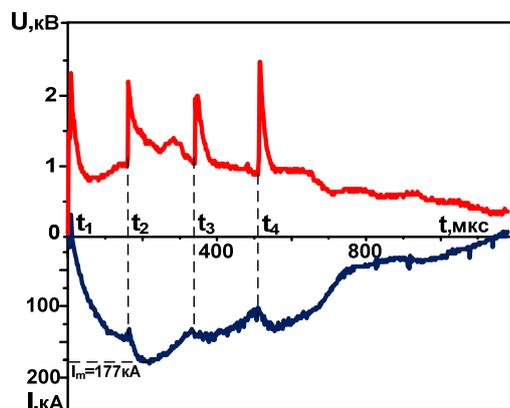


Рисунок 3 - Осциллограммы тока  $i(t)$  и напряжения  $u(t)$  на электродах КМПУ при  $t_3=175$  мкс.

считать режим при  $t_3=175-200$  мкс, при котором эффективность наработки достигает  $\sim 0.23$  г/кДж, а  $I_m=177$  кА не превышает амплитуды однократного импульса (рисунок 3). Импульс тока разряда приобретает близкую к трапецеидальной форму с увеличенной почти вдвое длительностью высокоэффективного этапа работы при высоком уровне средней мощности в сравнении с однократным импульсом. Повышенная эффективность наработки на

этапе высокой мощности показана в экспериментах по исследованию динамики этого процесса. Прямое изучение изменения эрозии во времени не представляется возможным.

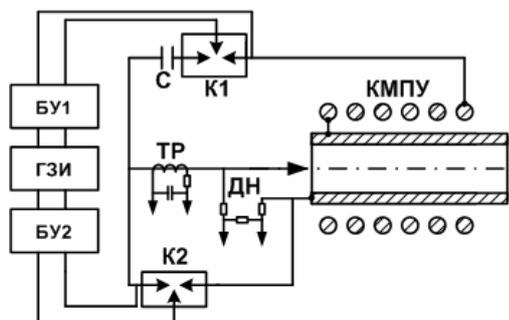


Рисунок 4 - Принципиальная схема электропитания КМПУ с шунтирующим контуром.

К1 и К2 – управляемые разрядники, БУ1 и БУ2 – блоки управления разрядниками, ГИ-1 – генератор задержанных импульсов, ТР – трансформатор Роговского, ДН – делитель напряжения.

С этой целью реализован (рисунок 4), способ, заключающийся в проведении серии одинаковых плазменных выстрелов с отсечкой части импульса тока в разные моменты времени  $t_{отс}$  с помощью разрядника К2 и переключением тока в шунтирующий контур. На рисунке 5 представлено несколько наложенных осциллограмм  $i(t)$  и  $u(t)$  плазменных выстрелов с отсечкой тока, которые достаточно точно формируют

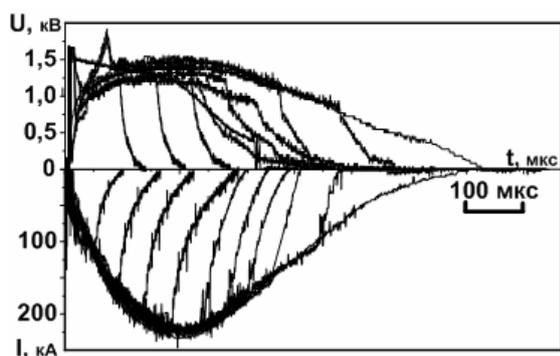


Рисунок 5 -- Наложение осциллограмм  $u(t)$  и  $i(t)$  нескольких плазменных выстрелов с разными временами отсечки

кривые  $i(t)$  и  $u(t)$  полного импульса электропитания КМПУ. В каждом эксперименте использовались стволы, которые взвешивались до и после выстрела для определения интегральной наработки титана  $m$ , и препарировались с целью построения эпюр удельной дифференциальной наработки титана  $\Delta m[\text{г}/\text{мм}^2]$  по длине ускорительного канала  $l_{ук}$  с единицы

Таблица 1 — Основные результаты серии экспериментов с шунтированием КМПУ.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$t_{отс}$ , мкс	50	75	183	225	281	336	373	442	627
$U_m$ , кВ	1,1	1,2	1,3	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,6
$I_m$ , кА	102	153	230	228	228	229	231	238	236
$W$ , кДж	21,7	29,8	44,2	56,1	63,2	65,4	77,9	88,2	118,6
$m$ , г	1,3	1,7	2,8	5,4	7,0	8,6	9,5	12,9	15,0

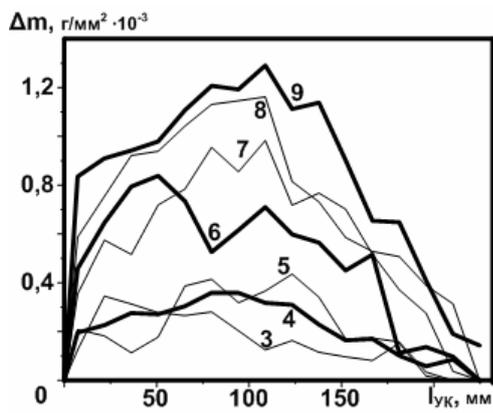


Рисунок 6 -- Семейство эпюр удельного дифференциального электроэрозионного износа по длине УК для экспериментов с отсечкой разряда. Номера кривых соответствуют таблице 1.

его поверхности (рисунок 6). Представленные (таблица 1) данные показывают, что с ростом  $t_{\text{отс}}$  увеличивается  $I_m$ ,  $W$  и величина эродированной и вынесенной из УК массы  $m$ . По рассчитанным значениям  $\Delta m/\Delta W$  [г/кДж] для каждого последовательного интервала построена кривая изменения эффективности наработки во времени полного импульса, показанная на рисунке 7 в сопоставлении с кривой мощности разряда при полном импульсе  $P(t)$  и интегральной кривой абсолютной наработки материала  $m(t)$ . Из их анализа следует, что характер изменения эффективности обусловлен формой кривой  $P(t)$ , но с более поздним на  $\sim 200$  мкс, достижением максимума в силу инерционности процессов тепло- и массопереноса.

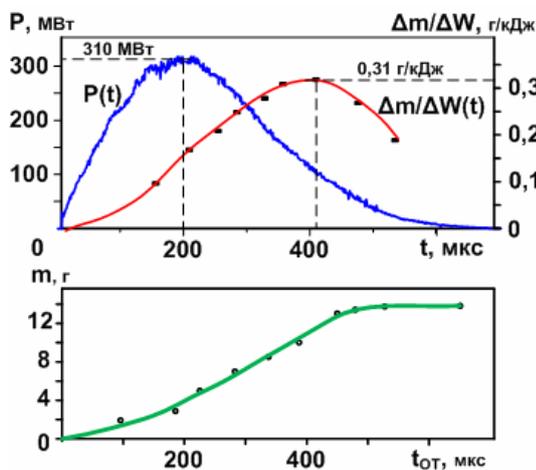


Рисунок 7 - Кривые мощности разряда  $P(t)$  полного импульса, динамики эрозии  $\Delta m/\Delta W(t)$  и накопления эродированной массы  $m(t)$ .

На «хвостовой» части импульса происходит снижение эффективности наработки материала. Кроме того, снижение скорости плазменной струи должно сопровождаться снижением дисперсности продукта синтеза и выносу из УК не диспергированного материала в виде крупной фракции и спеков. Представляется целесообразным увеличивать длительность интервала работы КМПУ при высоком уровне мощности, что достигается частичным наложением импульсов электропитания.

На рисунке 8 представлена зависимость удельной интегральной наработки материала  $m/W$  от удельной подведенной энергии  $W/V_{\text{УК}}$  [кДж/см<sup>3</sup>] на единицу объема УК, дополненная новыми экспериментальными результатами в более широком диапазоне подведенной энергии до 200 кДж, при различном давлении азота в КР, с отсечкой «хвостовой» части импульса тока, в частотном режиме с наложением импульсов тока. В целом закономерность сохраняется при заметном повышении эффективности в режиме с отсечкой «хвостовой» низкоэффективной части импульса электропитания.

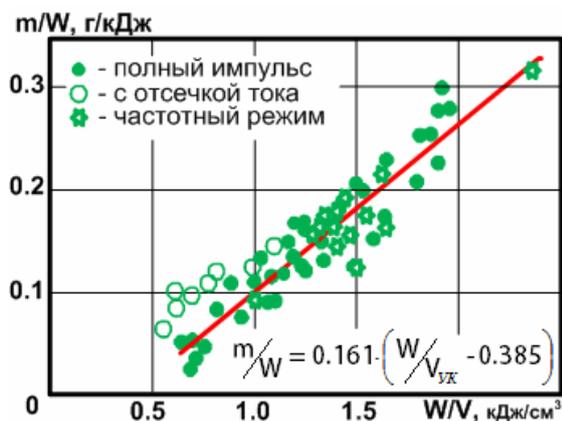


Рисунок 8 - Основная зависимость удельной наработки материала  $m/W$  от удельной энергии  $W/V_{\text{УК}}$ , для системы с титановыми электродами

Предложен и реализован новый способ повышения эффективности использования электромагнитной энергии за счет включения в шунтирующий контур второго КМПУ-2 и частичного переключения на него «хвостовой» части импульса электропитания первого КМПУ-1.

В итоге реализуется последовательная работа двух КМПУ от одного импульсного источника. Эффективность использова-

ния энергии повышается, поскольку в КМПУ-2 большая часть энергии преобразуется в высокоэффективном режиме. КМПУ-2 может использоваться для получения того же дисперсного материала или другого. В настоящей работе в качестве примера КМПУ-2 с медными электродами использовался для получения УДП меди. Плазменные выстрелы производились в одну КР с азотной атмосферой с целью получения УДП композиции TiN-Cu – готовой шихты для получения твердого сплава на основе TiN, в котором медь выполняет функцию связующего материала матрицы. Соотношение величин подводимой энергии к КМПУ-1 и КМПУ-2,  $W_1$  и  $W_2$ , и масс компонентов может изменяться в широких пределах (десятки процентов) за счет изменения момента переключения  $t_{\text{ПЕР}}$  и индуктивности  $L_2$  шунтирующего контура с КМПУ-2. В таблице 2 приведены сравнительные результаты серии экспериментов с разными  $L_2$ , уменьшение которой обеспечивают увеличение  $W_2$  и массы медной компоненты  $m_{\text{Cu}}$ . Этот способ позволяет регулировать состав УДП при наиболее высокой эффективности КМПУ-1.

Таблица 2 - Основные характеристики и данные по электроэрозионной наработке материала

$L_2$ , мкГн	$I_{m1}/I_{m2}$ , кА	$U_{m1}/U_{m2}$ , кВ	$P_{m1}/P_{m2}$ , МВт	$W_1/W_2$ , кА	$m_{\text{Ti}}$ , г	$m_{\text{Ti}}/W$ , г/кДж	$m_{\text{Cu}}$ , г	$m_{\text{Cu}}/W$ , г/кДж	Cu, %
0,7	127/87	1,5/0,8	175/55	66/14	5,66	0,086	1,48	0,106	20,7
2,7	155/40	1,85/0,7	580/50	80/8	11,7	0,146	0,22	0,028	1,85

В работе реализованы и запатентованы более простые методы получения УДП композиций на примере TiN-Cu (рисунок 9). Первый и простейший метод (а) заключается в изготовлении из меди наконечника центрального электрода, с вершины которого эродирует медь и поступает в плазму разряда. Реализованы три варианта: с плоской вершиной, с конусным острием и конусной выемкой (таблица 3).

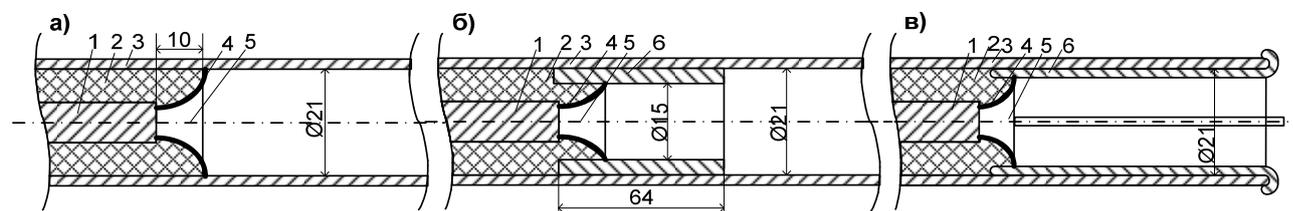


Рисунок 9 - Фрагменты узлов центрального электрода и ускорительного канала.

а) Медный центральный электрод, б) Медная втулка в начале ствола, в) медные проволочки по длине ствола. 1. Медный центральный электрод. 2. Стеклопластиковый изолятор. 3. Титановый электрод-ствол, 4. Токопроводящая перемычка между электродами КМПУ. 5. Канал формирования плазменной структуры (КФПС);

Таблица 3 - Основные данные по электроэрозионной наработке УДП композиций системы Ti-Cu (для медного центрального электрода приведены данные XRD-анализа)

№	Электрод	$I_m$ , кА	$U_m$ , кВ	$P_m$ , МВт	$W$ , кДж	$m_{\text{Ti}}$ , г	$m_{\text{Ti}}/W$ , г/кДж	$m_{\text{Cu}}$ , г	$m_{\text{Cu}}/W$ , г/кДж	Cu, %
1		255	1,6	390	110,3	20,6	0,187	0,72	0,007	~1,0
2		265	0,7	190	60,5	6,0	0,1	0,65	0,011	~1,0
3		260	1,35	351	99,2	18,9	0,191	0,89	0,009	~4,5
4	Втулка цельная	235	1,3	280	80	8,45	0,106	3,20	0,04	28
5	Втулка разрезанная	230	1,3	305	87	11,30	0,130	7,18	0,08	39
6	КомпозиционныйУК	173	1,48	240	80	9,52	0,12	12,1	0,15	56

Видно, что в этих случаях наработка меди не превышает единиц процентов, а наибольшее значение имеет в случае конусной выемки на вершине медного центрального электрода из-за увеличенной площади контактной поверхности. При конусном острие этого не происходит в силу стягивания разряда на наконечник, а так-

же из-за увеличения диаметра и объема КФПС, приводящего к снижению давления в канале и мощности разряда. Возможности этого метода заметно повышаются в частотном режиме работы КМПУ (в пределах ~15%).

Второй метод заключается в установке в начале УК титанового ствола медной втулки, цельной или разрезанной вдоль (рисунок 9б). Продольные разрезы снижают его экранирующее действие и способствуют проникновению аксиального поля соленоида в эту область УК, повышая эрозию медной поверхности. Из таблицы 3 видно существенное повышение эффективности наработки меди в случае использования разрезанной медной втулки. Данный метод позволяет регулировать содержание меди в пределах нескольких десятков процентов.

Наиболее широкие возможности по наработке меди и получении УДП композиции с ее содержанием до 50...60% (таблица 3) обеспечивает третий метод с использованием комбинированного из двух металлов УК по всей его длине (рисунок 9в). В экспериментах он реализован путем размещения по поверхности титанового УК 4х медных проводников диаметром 2 мм.

**В четвертой главе** приведены результаты аналитических исследований продукта плазмодинамического синтеза. Установлено, что в силу импульсного характера электропитания и плазменного струйного течения в КР, конечный продукт синтеза состоит как из УДП фракции, так и очень крупной фракции, вплоть до больших спеков синтезированного материала золотистого цвета.

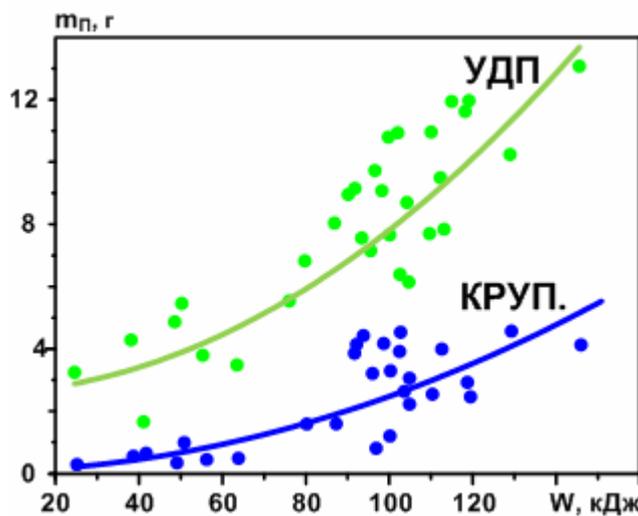


Рисунок 10 - Зависимости масс продукта синтеза крупной фракции  $m_{\text{КРУП}}$  (спеки и «песок») и ультрадисперсной фракции  $m_{\text{УДП}}$  от  $W$ .

Раздельный сбор УДП-фракции и крупной фракции позволил построить зависимости величин их масс  $m_{\text{УДП}}$  и  $m_{\text{КРУП}}$  от  $W$  (рисунок 10). Они показывают закономерный квадратичный рост масс обеих фракций с увеличением  $W$ . Минимизация  $m_{\text{КРУП}}$  достигается при  $W=40...60$  кДж при абсолютной наработке  $m_{\text{УДП}}$  около 4,0 г. При необходимости увеличения выхода УДП фракции до ~10,0 г за один плазменный выстрел целесообразно проводить процесс с  $W>120$  кДж. Получаемый при этом в значительном количестве материал крупной фракции размалывается на планетарной мельнице в течение нескольких минут до тонкодисперсного состояния. По данным XRD (рисунок 11) он более чем на 90% состоит из сTiN.

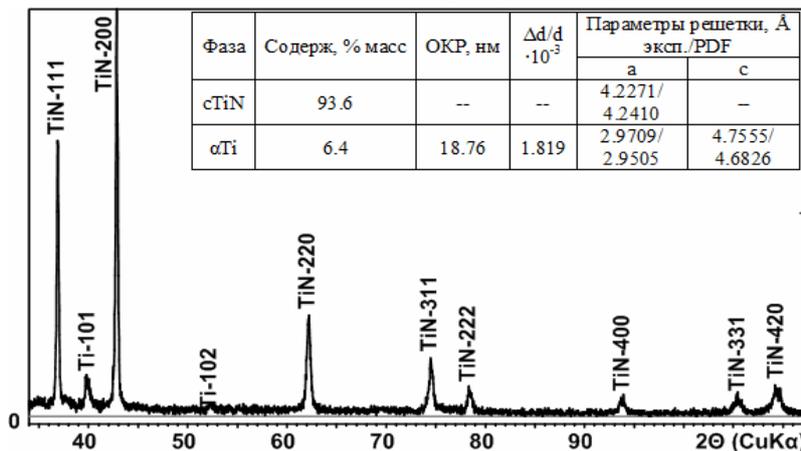


Рисунок 11 - Результаты рентгеноструктурного анализа порошка TiN, полученного размолом крупных фракций

Диспергированный продукт имеет очень широкое бимодальное распределение по размерам: от ~10 нм до ~60 нм, и от ~300 нм до ~30 мкм, при среднем размере зерна микроструктуры крупных час-

тиц  $\sim 1,0$  мкм. Это позволяет его использовать для получения TiN-керамики в смеси с УДП-фракцией. Анализ продукта серии экспериментов с изменением  $W$  путем отсечки части импульса тока в разные моменты времени  $t_{\text{отс}}$  не показали возможность минимизации крупной фракции.

Методом XRD установлено присутствие в УДП фракции значительного количества диоксида титана  $r\text{TiO}_2$  со структурой рутила (таблица 4). В наших условиях его процентное содержание минимально при  $t_{\text{отс}} < 200$  мкс, когда этапы роста и снижения мощности разряда близки, а  $W$  менее 50,0 кДж.

Таблица 4 - Влияние времени отсечки  $t_{\text{отс}}$  хвостовой части импульса электропитания на характеристики УДП-фракции продукта синтеза

$W$ , кДж	$t_{\text{отс}}$ , мкс	Фаза	% масс	ОКР, нм
44.1	183	cTiN	82,0	40,0
		rTiO <sub>2</sub>	18,0	15,0
56.1	225	cTiN	72,0	100,0
		rTiO <sub>2</sub>	28,0	20,0
63.2	281	cTiN	54,0	>100
		rTiO <sub>2</sub>	46,0	34,0
65.4	336	cTiN	65,0	180,0
		rTiO <sub>2</sub>	30,0	60,0
77.9	373	cTiN	75,0	>100
		rTiO <sub>2</sub>	25,0	15,0
88.2	442	cTiN	73,0	>100
		rTiO <sub>2</sub>	27,0	10,0

С увеличением  $t_{\text{отс}}$  до  $\sim 280$  мкс длительность этапа роста  $P(t)$  становится значительно больше времени спада при переключении в шунтирующую цепь, а содержание TiO<sub>2</sub> повышается почти до 50,0%. Далее, по мере приближения формы импульса к полной (без отсечки), происходит сокращение содержания диоксида. По нашему мнению это обусловлено изменением режима ускорения плазмы разряда после отсечки тока электропитания, падения температуры, давления и скорости плазменного течения в УК. Нарботанный материал выносится из УК с низкой скоростью и слабо диспергируется. При этом образуется дисперсный металлический титан, который окисляется остаточным кислородом и при вскрытии КР. Кроме того, из таблицы 4 видно, что при приемлемых величинах  $W$  средние

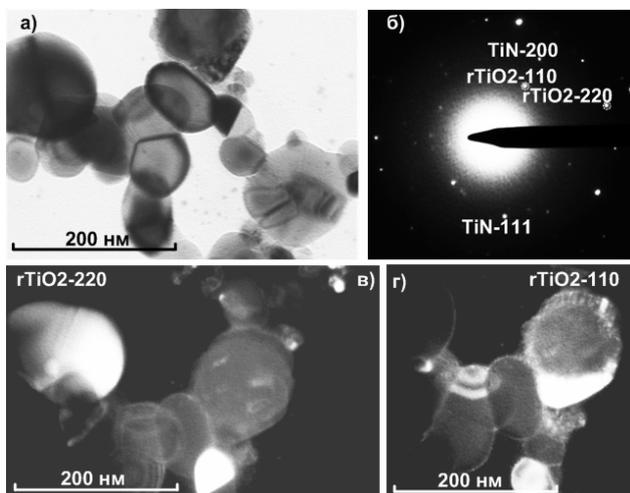


Рисунок 12 - Данные ТЕМ для УДП-фракции продукта синтеза при  $W=63.2$  кДж. а) Светлопольный снимок, б) Картина электронной микродифракции, в), г) Темнопольные снимки в свете указанных рефлексов.

значения областей когерентного рассеяния (ОКР) TiN превышают порядок 100 нм (не определяются при расчете в PowderCell 2.4). Это подтверждается данными ТЕМ на рисунке 12 в виде характерных светлопольных и темнопольных снимков с соответствующей картиной электронной микродифракции на выделенной области (SAED). Их анализ показывает примерное соответствие средних размеров частиц значениям ОКР. SAED отличается точечным характером. Сопоставление светлопольных и темнопольных изображений полученных в дифрагированных пучках индексированных рефлексов показывает, что частицы TiO<sub>2</sub> имеют сферическую форму и меньшую плотность в сравнении с ограниченными частицами TiN. Они выделяются явно выраженными по всему телу контурами экстенкции, свидетельствующими о монокристаллической структуре частиц. В связи с вышеизложенным представляется целесообразным использовать режим электропитания КМПУ полным импульсом тока и изменять  $W$  за счет изменения емкости ЕНЭ и  $U_{\text{зар}}$ . В работе проведены исследования влияния  $W$  в диапазоне от 56,5 кДж до 188,3 кДж на характери-

стики УДП-фракции. Полнопрофильный анализ дифрактограмм порошков проведен с использованием структурных моделей четырех кристаллических фаз, а его результаты сведены в таблицу 5. Просматривается тенденция повышения до 97,0% содержания кубической фазы cTiN при максимальной  $W=188,3$  кДж, как следствие максимальных для рассматриваемых условий температуры и давления в скачке уплотнения ударной волны. Эти факторы являются причиной роста ОКР TiN и снижения внутренних микроискажений ( $\Delta d/d \cdot 10^{-3}$ ).

Таблица 5 — Основные данные структурно-фазового анализа УДП-фракции полученной в экспериментах с полным импульсом тока и разными  $W$

$U_{\text{ЗАР}}$ , кВ	$C$ , мФ	$W$ , кДж	Фаза	Содержание, % масс.	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	Параметры решетки эксп./PDF, Å	
							a	c
4,0	7,2	56,5	cTiN	89,0	26,0	2,610	4,2356/4.2410	-
			rTiO <sub>2</sub>	8,2	10,0	6,493	4,5940/4.5940	3,0122/2.9590
			aTiO <sub>2</sub>	2,8	18,0	7,821	3,7970/3,7970	9,4790/9,5790
			$\alpha$ Ti	0	---	---	---/2.9505	---/4.6826
3,0	24	105,2	cTiN	83,5	45,0	1,213	4,2347/4.2410	-
			rTiO <sub>2</sub>	11,5	23,0	2,000	4,6008/4.5940	2,695/2.9590
			aTiO <sub>2</sub>	3,0	14,0	1,349	3,7446/3,7970	9,6790/9,5790
			$\alpha$ Ti	2,0	26,0	6,962	2,9493/2.9505	4,7826/4.6826
4,5	24	188,3	cTiN	97,0	150,0	0,782	4,2446/4.2410	-
			rTiO <sub>2</sub>	1,7	14,76	1,295	4,5626/4.5940	3,0590/2.9590
			aTiO <sub>2</sub>	0,9	14,50	1,703	3,7635/3,7970	9,6790/9,5790
			$\alpha$ Ti	0,4	16,15	2,267	2,8505/2.9505	4,7808/4.6826

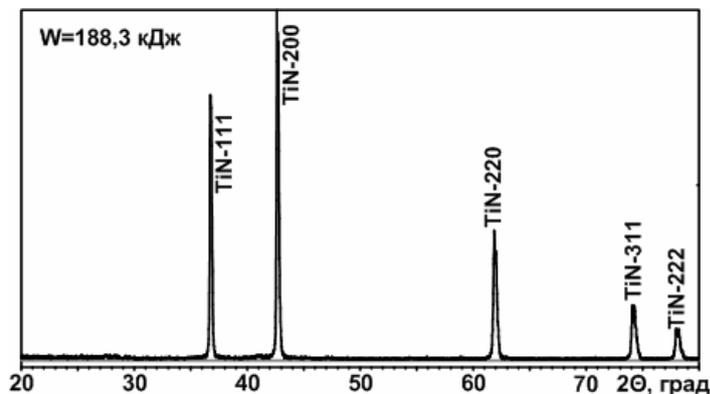


Рисунок 13 - XRD-картины УДП-фракции продукта ( $W=188,3$  кДж)

Отсутствие рентгеноаморфных фаз и гомогенность УДП демонстрирует дифрактограмма на рисунке 13. Минимальный средний размер ОКР  $\sim 30,0$  нм, или средний размер кристаллитов, имеет место при  $W=56,5$  кДж, что хорошо видно по данным ТЕМ на рисунке 14.

Типичная SAED имеет точечно-кольцевой характер, свидетельствующий о наноразмерности частиц порошка. Существенно больший средний размер ОКР и кристаллитов имеют порошки, синтезированные при  $W>100$  кДж, как это видно по ТЕМ-снимку высокого разрешения (HRTEM) на рисунке 15.

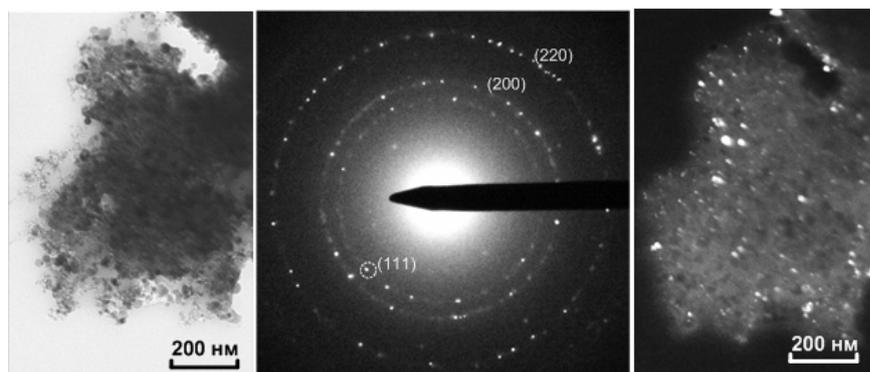


Рисунок 14 — Данные ТЕМ УДП-фракции порошка cTiN при  $W=56.5$  кДж.

Представленные ТЕМ-снимки и снимки полученные на сканирующем электронном микроскопе (рисунок 16) показывают сильную агломерированность получаемых порошков. Видимо поэтому

анализ распределения по размерам с помощью SALD даже при ультразвуковой обра-

ботке суспензии дает полимодальное распределение по размерам агломератов шириной 0,1...10 мкм. Оценочный анализ распределения по размерам частиц УДП, полученных при  $W$  около 100,0 кДж выполненный по ТЕМ-снимкам показал соответствие

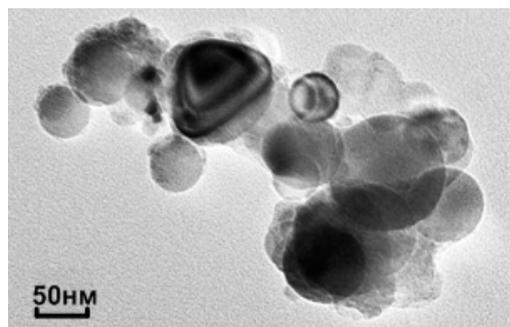


Рисунок 15 — HRTEM-снимок УДП фракции продукта, синтезированного при  $W=155.5$  кДж.

нормально-логарифмическому закону при среднем размере около 30,0 нм и ширине от 10 нм до 200 нм. Поэтому исследования влияния давления  $P_0$  (от 0,5 атм. до 3,0 атм) азота в КР на характеристики УДП проведены в указанном энергетическом диапазоне. Видно (таблица 6), что наиболее

высокое содержание фазы TiN имеет место при давлении 0,5 и 1,0 атм. Вероятно,

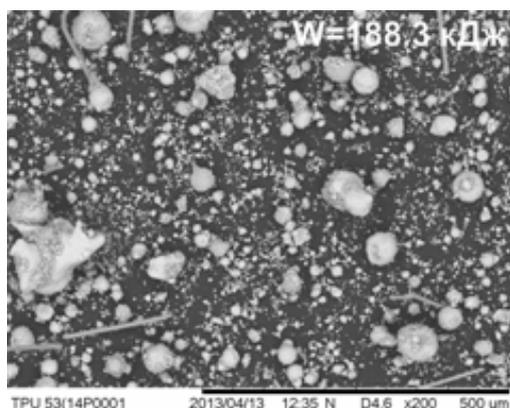


Рисунок 16 - SEM-снимок УДП-фракций продукта полученного при  $W=188,3$  кДж.

причина образования  $TiO_2$  заключается в частичной разгерметизации КР от воздействия импульсного давления при плазменном выстреле усиливающейся с повышением плотности газа. Эффективность наработки титана и производительность по УДП фракции при этом не меняется. Наиболее важным результатом является полное отсутствие влияния давления на гранулометрический состав УДП фракции, как это следует из сравнения ОКР

и анализа ТЕМ-снимков на рисунке 17. По таким снимкам проведено исследование распределения по размерам частиц, дифференциальные кривые которых показаны на рисунке 17 совместно с кривыми законов распределения полученных с помощью SALD. Последние, по нашему мнению, соответствуют распределению по размерам агломератов УДП. Видно, что ни средние размеры объектов, ни диапазон размеров не коррелируют с  $P_0$  и изменяются несущественно, как и размеры ОКР в таблице 6.

Таблица 6 — Основные данные экспериментов и структурно-фазового анализа УДП-фракций продукта полученного при разных  $P_0$ .

W, кДж	$P_0$ , атм	Фаза	Содер, %	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	Параметры решетки, Å эксп./PDF	
						a	c
100,0	0,5	TiN	87.53	40,00	1.083	4.2408/4,2410	-----/-----
		TiO <sub>2</sub> (r)	11.08	24.66	1.408	4.6189/4,5940	2.9952/2.9590
		TiO <sub>2</sub> (a)	1.39	13.39	2.800	3.7409/3,7971	9.6709/9.5790
103,0	1,0	TiN	85.45	35,00	1.845	4.2392/4,2410	-----/-----
		TiO <sub>2</sub> (r)	12.30	31.32	1.046	4.6151/4,5940	2.9761/2.9590
		TiO <sub>2</sub> (a)	2.25	15.13	2.421	3.7951/3,7971	9.6788/9.5790
110.0	2,0	TiN	82.59	40,00	1,955	4.2345/4,2410	-----/-----
		TiO <sub>2</sub> (r)	15.92	45,54	2.005	4.6088/4,5940	2.9690/2.9590
		TiO <sub>2</sub> (a)	1.48	20.06	7.498	3.7906/3,7971	9.5302/9.5790
104,0	3,0	TiN	73.01	37,00	2.137	4.2359/4,2410	-----/-----
		TiO <sub>2</sub> (r)	25.12	31.41	1.894	4.6028/4,5940	2.9651/2.9590
		TiO <sub>2</sub> (a)	1.87	22.07	1.607	3.8123/3,7971	9.4962/9.5790

С учетом результатов проведенных исследований выбраны наиболее целесообразные условия для наработки УДП-фракции в режиме однократных импульсов:  $C=24$  мФ,  $U_{ЗАР}=3.5$  кВ,  $W_C=147$  кДж. При этом подведенная энергия составляла около 100 кДж.

Стволы изготавливались из титановой трубы (ВТ1-0) с длиной УК  $l_{УК}=240$  мм, внутренним диаметром  $d_{УК}=21$  мм, толщина стенки 2 мм. Он выработывался на 80%. Была усилена герметизация камеры-реактора, которая троекратно откачивалась до 0,1 атм. и заполнялась азотом до атмосферного давления. После плазменного выстрела КР продувалась через электростатический фильтр для отбора УДП фракции, повторно заполнялась азотом, и производился следующий выстрел.

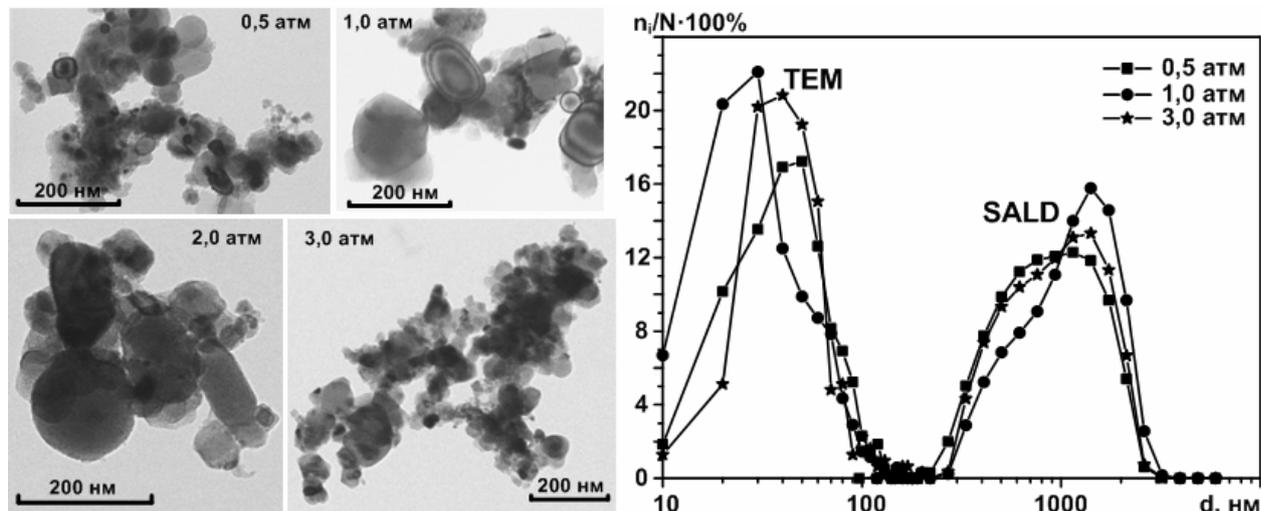


Рисунок 17 - TEM-снимки скоплений частиц УДП-фракции полученной при разных  $P_0$  и кривые распределения частиц по размерам

XRD-анализ нескольких порций наработанной УДП-фракции показал, что он состоит из нанодисперсного кристаллического  $cTiN$  практически на 100% при среднем размере ОКР не более 50,0 нм. На рисунке 18 представлены типичные TEM-снимки и SAED порошка  $cTiN$  из наработанной партии, позволяющие оценить его гранулометрический состав и чистоту, в соответствии с данными XRD. Приведенные в работе характерные данные TEM-исследований убедительно свидетельствуют, что полученные плазодинамическим методом УДП состоят из монокристаллитов  $cTiN$ , что является их важнейшим достоинством как сырья для изготовления керамики. На рисунке 19 приведены рентгеновские дифрактограммы УДП-композиций  $TiN-Cu$ , полученных с использованием разных методов ввода дополнительного компонента, режимов и энергетических параметров КМПУ. На них присутствуют когерентные

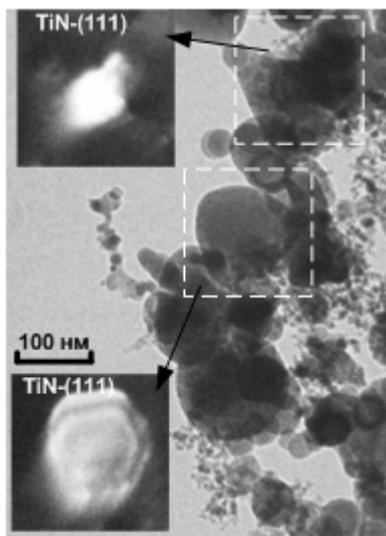


Рисунок 18 - TEM-снимки УДП-фракции продукта, наработанного для получения  $TiN$ -керамики

рефлексы только двух кристаллических фаз  $cTiN$  и  $Cu$ , соотношение интенсивностей которых демонстрирует широкие возможности регулирования соотношения масс этих фаз (таблица 7).

При необходимости ввода в состав УДП минимального количества дополнительного компонента, единицы процентов, целесообразно использование центрального электрода из этого материала. Однако, частотный режима с частичным

наложением импульсов позволяет регулировать содержание меди от 7,0% до 15,0% (рисунок 19а). Диапазон содержания меди  $\sim 30...40\%$  при подводимой энергии до 100

кДж обеспечивает применение медной втулки (цельной или разрезанной вдоль) в начале УК. Большие возможности по регулированию содержания меди (до 50%) дает

использование композиционного УК (рисунок 19б). Получение УДП с любым соотношением компонентов позволяет реализовать метод с последовательной работой от одного источника двух КМПУ с электродами из разных материалов, как это видно из сравнения дифрактограмм на рисунке 19в,г).

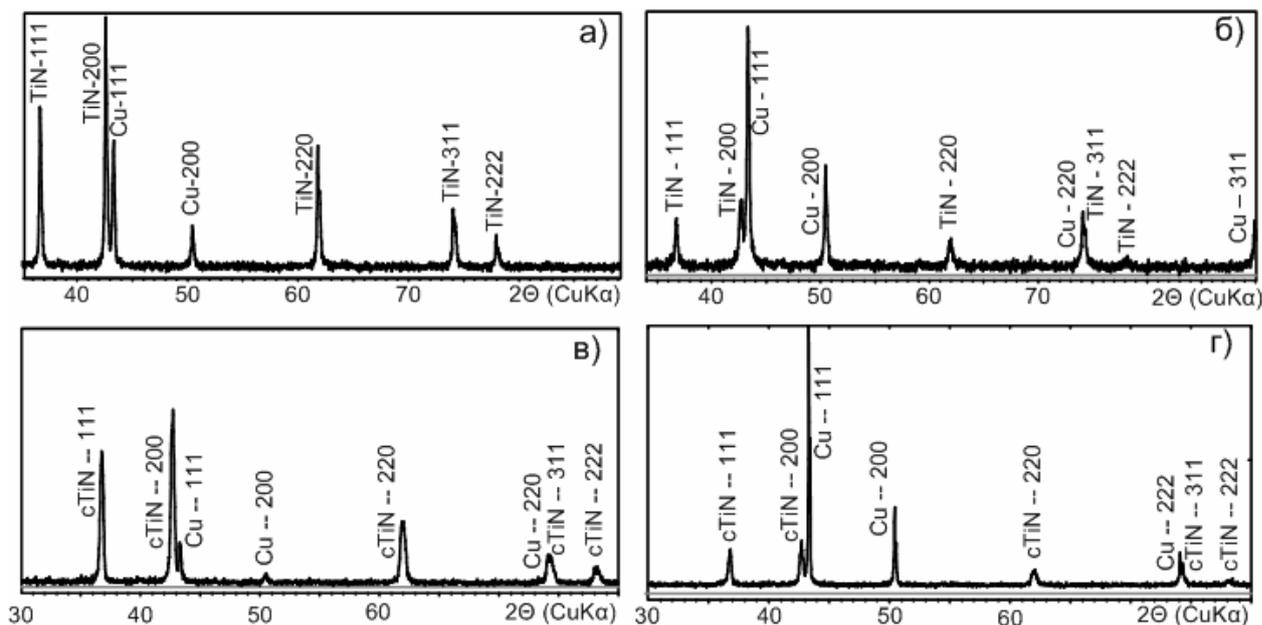


Рисунок 19 - Рентгеновские дифрактограммы УДП-композиций TiN-Cu, полученных с использованием разных методов ввода дополнительного компонента

а) Частотный режим КМПУ с медным центральным электродом,  $t_3=175$  мкс, б) Композиционный УК (4 медных проволоочки),  $W=80$  кДж, в) Последовательная работа двух КМПУ  $W_1=80$  кДж,  $W_2=8$  кДж, г) Последовательная работа двух КМПУ  $W_1=73$  кДж,  $W_2=36$  кДж

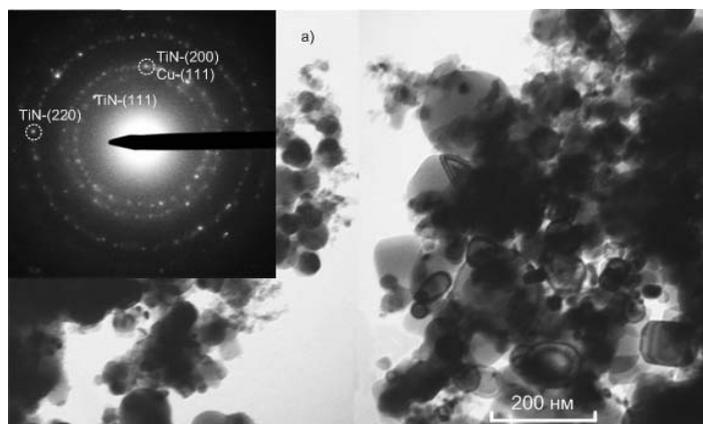


Рисунок 20 - ТЕМ-снимок УДП TiN-Cu полученного при использовании композиционного УК

Минимальный размер ОКР медной фазы получен при использовании композиционного УК и при последовательной работе двух ускорителей с небольшой энергетикой вторичного. Данные просвечивающей электронной микроскопии УДП TiN-Cu полученного при использовании композиционного УК представлены

на рисунке 20. На светлопольном снимке а) хорошо различимы ограниченные монокристаллиты TiN и сферические темные объекты, являющиеся частицами кристаллической меди непросвечивающиеся электронным пучком при размере более 100 нм. Представленные результаты аналитических исследований однозначно показали возможность получения композиционных УДП в едином процессе синтеза с равномерным их перемешиванием во взвешенном состоянии в атмосфере азота.

**В пятой главе диссертации** показана возможность получения TiN-керамики с субмикронной структурой методом искрового плазменного спекания (SPS) из УДП TiN плазмодинамического синтеза. Приведены результаты экспериментальных исследований влияния режимных параметров на формирование микроструктуры и физико-механические свойства керамики. Эксперименты проведены с использованием наработанного сильноагломерированного УДП TiN (более 97%) при среднем размере

30...40 нм и ширине распределения от ~10 нм до ~200 нм.

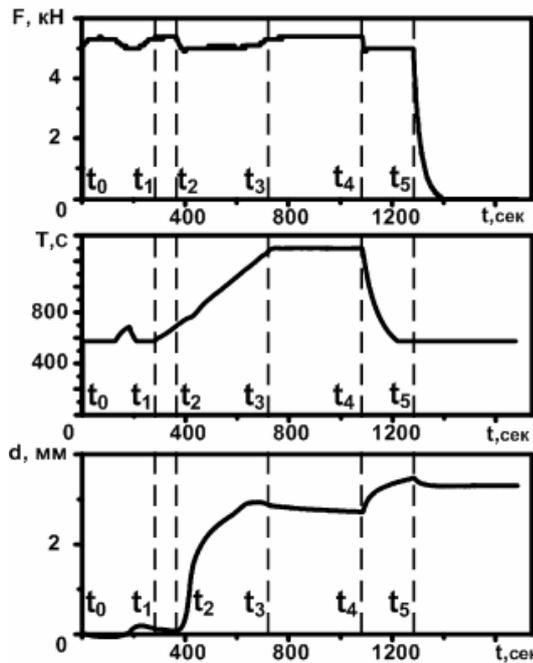


Рисунок 21 - Диаграммы изменения во времени основных параметров режима SPS

Использовалась обычная графитовая пресс-форма внутренним диаметром 15 мм с графитовыми пуансонами. Исследование влияния температуры SPS  $T^{\circ}\text{C}$  проведены при  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$ . Остальные режимные параметры были неизменны: усилие сжатия  $F=5$  кН, давление прессования  $P_{\text{SPS}}=30$  МПа, скорость нагрева  $V_T=100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , время выдержки при постоянной температуре  $t_T=6$  мин. Порошок TiN массой  $m_{\text{SPS}}=2.8$  г помещался в пресс-форму между пуансонами при насыпной плотности  $\rho=0,18$  г/см<sup>3</sup>. Пресс-форма устанавливалась под пресс в вакуумную камеру, которая откачивалась до атмосферного давления 5,0 Па ( $4,9 \cdot 10^{-5}$  атм). На пуансон прикладывалось усилие гидравлической системы.

В момент времени  $t_0$  включался источник электрического тока. На рисунке 21 для примера приведены диаграммы изменения во времени основных параметров режима SPS, зафиксированные при спекании SPS-TiN-керамики при  $T=1300^{\circ}\text{C}$ :  $F(t)$ ,  $T(t)$  и перемещения верхнего пуансона  $d(t)$ .

На интервале  $t_0-t_1$  происходит неконтролируемое увеличение греющего тока до ~250 А и температуры до ~570 °С. Далее обеспечивается контролируемое пирометром линейное увеличение тока и температуры образца. При  $T \approx 700$  °С в момент  $t_2$  начинается уплотнение прессовки, контролируемое по перемещению верхнего пуансона. Важнейшей особенностью процесса SPS является то, что уплотнение образца происходит только на этапе роста температуры  $t_2-t_3$  независимо от скорости. Это наблюдается во всех рассматриваемых режимах SPS.

На интервале  $t_3-t_4$  выдержки при  $T^{\circ}\text{C}=\text{const}$  уплотнение не наблюдается и даже возможно незначительное разуплотнение. В момент  $t_4$  отключается греющий ток и происходит естественное снижение температуры под сохраняющимся усилием сжатия. После его снятия в момент  $t_5$  во всех режимах происходит доуплотнение образца за счет усадки при охлаждении. Вторая особенность SPS, относящаяся, возможно, только к спеканию УДП TiN, выражена прекращением уплотнения прессовка при достижении  $T \approx 1150$  °С даже при дальнейшем повышении температуры. Полученные образцы SPS-TiN-керамики в виде таблеток диаметром ~15 мм и толщиной от 3,5 мм до 4,5 мм после шлифовки приобретают характерный для объемного TiN золотистый цвет. Из таблицы 7 видно, что увеличение  $T$  и  $P_{\text{SPS}}$  независимо от  $V_T$  и  $t_T$  приводят к существенному повышению плотности SPS-TiN-керамики. Методами XRD установлено, что материал керамики практически на 100% состоит из TiN с ОКР около 90 нм и с минимальным уровнем микроискажений кристаллической решетки  $\Delta d/d=0.3 \cdot 10^{-3}$ . Сравнительный анализ особенностей микроструктуры проведен по SEM-снимкам поперечных сколов образцов SPS-TiN-керамики. Негативной особенностью всех образцов, спеченных из неподготовленного сильноагломерированного УДП TiN является образование «очаговых» дефектов микроструктуры. Их характерные размеры составляют порядка 10 мкм, а количество несколько возрастает с увеличением тока, температуры SPS, и возможно давления прессования (рисунок 22).

Таблица 7 – Режимы SPS

№	F	P <sub>SPS</sub>	V <sub>T</sub>	T°С	t <sub>T</sub>	Плотность образца, ρ		Примечание
	кН	МПа	°С/мин	°С	мин	г/см <sup>3</sup>	%	
1	5.0	30.0	~100	900	6.0	3.99	73	---
2	5.0	30.0	~100	1100	6.0	4.65	85	---
3	5.0	30.0	~100	1300	6.0	4.87	89	---
4	10.0	60.0	~100	1350	5.8	4.98	91	---
5	14.0	80.0	~850	1300	0	5,0	92	---
6	14.0	80.0	~20	1300	0	5,0	92	---
7	14.0	80.0	~850	1300	0	5,0	92	Деагломерация

Микроструктура «очаговых» дефектов отличается крупнозернистостью (от ~1.0 мкм до 10 мкм), упорядоченностью расположения зерен сопряженных между собою четкими межзеренными границами. Это опровергает предположение о спонтанном объединении крупных частиц якобы присутствующих в исходном УДП.

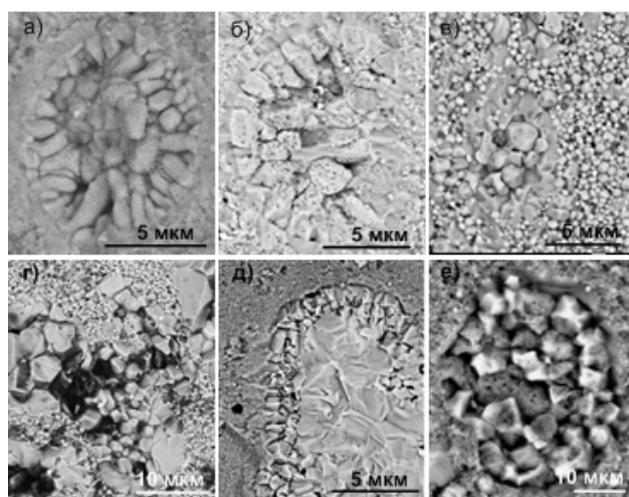


Рисунок 22 — SEM-снимки скола образцов, полученных в разных режимах (таблица 7)

а) Режим 1, б) Режим 2, в) Режим 3, г) Режим 4, д) Режим 5, е) Режим 6

Единственным логичным объяснением образования «очаговых» дефектов может быть агломерированность исходного порошка. В процессе SPS в объеме наиболее плотных агломератов повышается плотность электрического тока. Возникают очаги с повышенной температурой и происходит плавление материала частиц. В расплаве искровой процесс исчезает,

прекращается выделение энергии, и происходит кристаллизация с образованием крупных зерен TiN. Из сравнения экспериментов 3 и 4 в таблице 7 и SEM-снимков на рисунке 22 видно, что при двукратном повышении давления размеры очагов уменьшаются, а их количество сильно возрастает, т.е. очаги в значительной мере формируют микроструктуру объемного материала.

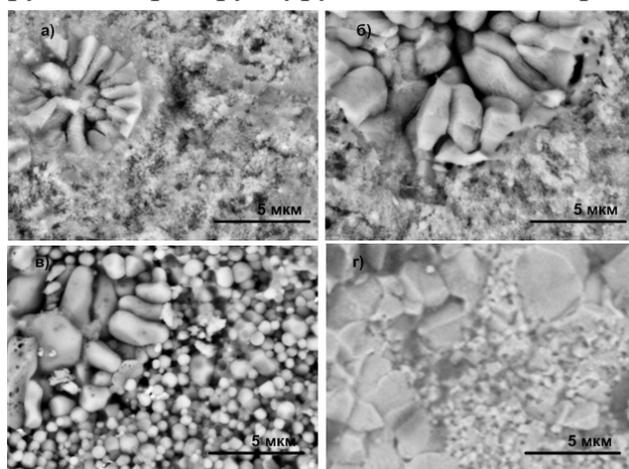


Рисунок 23 – SEM-снимки основного объема SPS-TiN-керамики спеченной в разных режимах (таблица 7).

Наиболее важным результатом является установление факта роста зерна структуры основного объема (не учитывая «очаговые» дефекты) SPS-TiN-керамики с ростом T, что отчетливо видно из сравнения SEM-снимков на рисунке 23. В случае а) (эксп. 1, таблица 7) при T=900°С средний размер зерна сопоставим с размерами частиц исходного порошка, однако в целом материал основного объема представляется рыхлым и обладает низкой плотностью. В случае б) (эксп. 2, таблица 7) при T=1100°С зерна структуры приобретают округлую форму с максимальными размерами до ~250 нм, а плотность керамики заметно повышается. Наибольшая плотность в этих условиях, 89% от

прекращается выделение энергии, и происходит кристаллизация с образованием крупных зерен TiN. Из сравнения экспериментов 3 и 4 в таблице 7 и SEM-снимков на рисунке 22 видно, что при двукратном повышении давления размеры очагов уменьшаются, а их количество сильно возрастает, т.е. очаги в значительной мере формируют микроструктуру объемного материала.

теоретической, достигается в случае в) (эксп. 3, таблица 7) при  $T=1300^{\circ}\text{C}$ . Зерна становятся практически сферическими с круглыми площадками сопряжения с соседними зернами и достигают размеров от  $\sim 200$  нм до  $\sim 800$  нм. Такой характер структуры говорит о недостаточном давлении прессования 30 МПа. Двукратное повышение

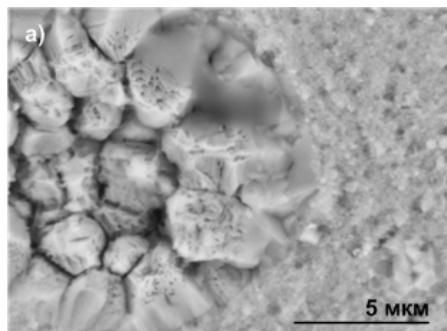
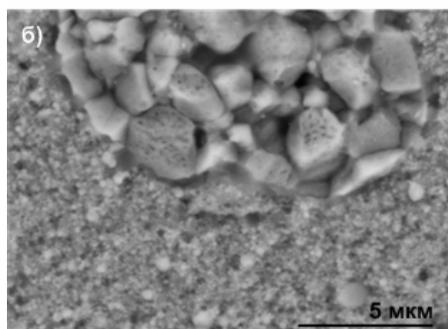


Рисунок 24 – SEM-снимки образцов SPS-TiN-керамики спеченной при разных  $V_T$  при  $T^{\circ}\text{C}=\text{const}$ .  
а)  $850^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , б)  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

давления в случае г) (эксп. 4, таблица 7) позволило повысить плотность до 91% за счет деформации зерен и их более плотного слияния с повышением размеров от  $\sim 400$  нм до  $\sim 1000$  нм. Во всех рассмотренных случаях материал основного объема керамики можно считать субмикронным.



Нетривиальность вывода о росте зерна с увеличением  $T$  следует из результатов исследования влияния  $V_T$ , которая устанавливалась  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и  $850^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Причем эксперименты проведены в режиме без выдержки времени. По вполне понятной причине эти режимы не исключили появления очаговых дефектов, размеры которых несколько увеличились при  $V_T=850^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  или уменьшились при  $V_T=20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  (рисунок 22 д), е)). Поэтому можно утверждать, что никакие особенности режима SPS не являются причиной появления «очаговых» дефектов. Кроме того установлено, что исключение выдержки при  $T^{\circ}\text{C}=\text{const}$  предотвращает рост зерна структуры основного объема SPS-TiN-керамики, что хорошо видно из сравнения SEM-снимков на рисунке 23 а), б) и рисунке 24 а), б). В случае медленного нагрева при  $t_T=0$  размеры зерен составляют примерно  $100\dots 300$  нм, т.е. происходит небольшое укрупнение в сравнении с частицами исходного порошка. В случае же очень быстрого нагрева структура керамики становится наиболее плотной при еще меньшем среднем размере зерна. В обоих случаях получена наибольшая (средняя) плотность материала образцов на уровне 92% от теоретической (таблица 7).

Исключение образования «очаговых» дефектов достигалось дезагломерацией исходного порошка. Порошок TiN из той же наработанной партии был подвергнут 25-минутной обработке в планетарной мельнице со стальными шарами в среде изопропанола. После сушки насыпная плотность порошка повысилась до  $0,6$  г/см<sup>3</sup> ( $0,18$  г/см<sup>3</sup> имел исходный порошок). Процесс проведен в режиме 7 (таблица 7).

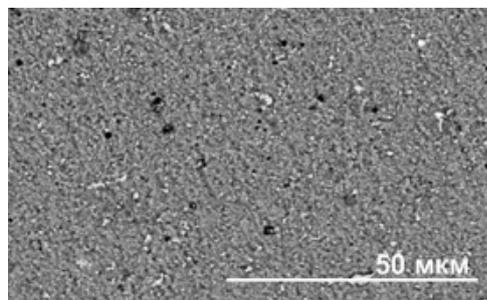


Рисунок 25 - SEM-снимки поверхности поперечного скола SPS-TiN-керамики, полученной из дезагломерированного УДП TiN

Плотность керамики повысилась до  $5,08$  г/см<sup>3</sup> и составила 93,5% от теоретической. Однако методом рентгеновской дифрактометрии установлено присутствие в материале керамики нитрида железа и металлического железа суммарным содержанием

до 10%. Это следует отнести к некорректности эксперимента с использованием стальных шаров в планетарной мельнице. Но это не умаляет важности результата, показавшего исключение «очаговых» дефектов микроструктуры SPS-TiN-керамики, как это видно на рисунке 25. Таким образом в первом приближении определены ос-

новные условия и параметры режима SPS, обеспечивающие получение субмикронной высокотвердой бездефектной керамики.

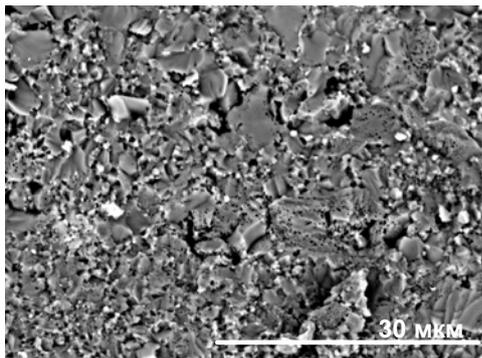


Рисунок 26 — SEM-снимки микроstructures образца SPS-TiN-керамики из смеси размолотой крупной фракции(75%) и УДП(25%)

В работе проведены предварительные исследования направленные на 100%-е использование продукта, как УДП-фракцию, так и крупные фракции. Выше приведены характеристики порошка полученного размолотом крупных фракций, который с 25% добавкой УДП был использован для спекания при следующих параметрах:  $T=1300^{\circ}\text{C}$ ,  $V_T=100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ,  $P=30\text{ МПа}$ ,  $t_T=6\text{ мин}$ . В результате получен образец с интегральной плотностью  $5,0\text{ г}/\text{см}^3$  (92%), микроstructure которого, состоящая из равномерного сочетания крупных (порядка 1 мкм), субмикронных и наноразмерных зерен, показана на рисунке 26. Несмотря на заведомо известное наличие крупных частиц в порошке, «очаговые» дефекты отсутствуют, т.е. крупные частицы не являются центрами их образования.

Физико-механические свойства керамики исследовались методами наноиндентирования (по Виккерсу) по 4-5 радиусам шлифованной круговой поверхности с интервалами 0,5 мм (от центра) при максимальной нагрузке  $F=300\text{ мН}$ . На рисунке 27 приведены усредненные профили микротвердости  $H(r)$  и модуля Юнга  $E(r)$  по радиусу поверхности таблеток TiN-керамики, спеченной в разных условиях.

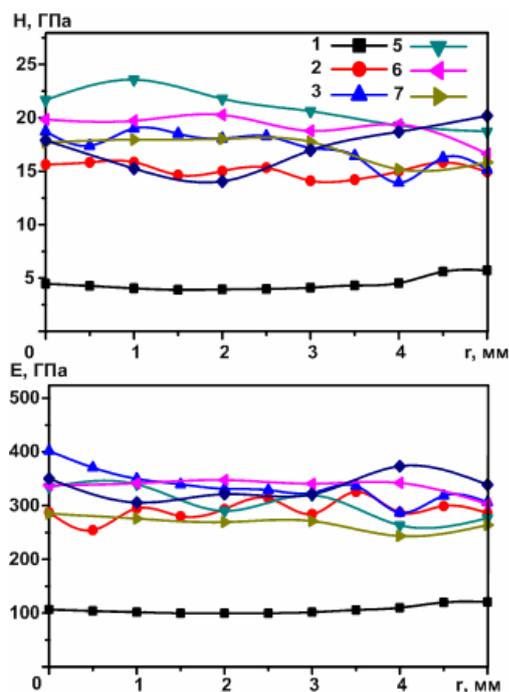


Рисунок 27 — Кривые  $H(r)$  и  $E(r)$  образцов полученных в разных режимах (таблица 7)

Сравнение кривых 1), 2), 3) однозначно показывает прямую корреляционную связь  $H$  и  $E$  с плотностью материала, которая возрастает с увеличением  $T$ , и особенностями микроstructure. Наибольший средний уровень  $H$ , сопоставимый с твердостью корунда, имеет керамика, полученная в режиме с  $V_T=850^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ,  $T=1300^{\circ}\text{C}$ ,  $t_T=0$ ,  $P=80\text{ МПа}$ . При этом средний уровень  $E$  минимален, что можно считать позитивным фактом, свидетельствующим об относительно высокой пластичности материала керамики. В пользу этого предположения говорит достаточно высокое значение показателя трещиностойкости  $K_{Ic}=9.82\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , определенный при нормальной нагрузке на индентор 5 кг и  $K_{Ic}=6.35\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  при нагрузке 500 г. Из этих же данных (рисунок 27) видно, что SPS-TiN-керамика из дезагломерированного порошка обладает несколько пониженной микротвердостью  $H=17,07\text{ ГПа}$  из-за наличия в материале Fe и FeN (загрязнение). Примерно такой же средний уровень  $H=17,0\text{ ГПа}$  имеет и керамика из смеси крупной фракции и УДП.

Аналогичные в качественном отношении результаты показали сравнительные испытания на износостойкость, проведенные методом скретч-тестирования. Оптический анализ с помощью профилометра царапин на шлифованной поверхности, показал существенное повышение относительной износостойкости с ростом температуры

спекания Т. Образец, полученный в эксперименте 3 (таблица 7) при  $T=1300^{\circ}\text{C}$ ,  $V_T=100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ,  $P=30\text{ МПа}$ ,  $t_T=6\text{ мин}$  был испытан на режущие свойства при обработке на токарном станке заготовки из стали 40Х. Испытания показали принципиальную возможность использования SPS-TiN-керамики в качестве металлообрабатывающего лезвийного инструмента, т.к. его стойкость сравнима со стойкостью промышленного образца оксидной керамики ВОК-71.

### **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

Работа посвящена решению задач развития и оптимизации метода плазмодинамического синтеза и получения ультрадисперсного сверхтвердого нитрида титана и получения на его основе TiN-керамики с субмикронной структурой и высокими физико-механическими характеристиками. Проведенные экспериментальные исследования дали следующие результаты:

1. В более широком диапазоне подведенной к КМПУ энергии до 200 кДж при давлении азотной атмосферы от 0,5 атм до 3,0 атм. подтверждена основная зависимость электроэрозионной наработки титана с поверхности ускорительного канала КМПУ.

2. Показаны возможности повышения эффективности электроэрозионной наработки материала в однократном и частотном режимах работы КМПУ.

3. Разработан и реализован в эксперименте метод с отсечкой «хвостовой» части импульса тока электропитания, позволяющий исследовать динамику электроэрозионной наработки материала, обеспечивающий повышение эффективности использования электромагнитной энергии за счет отсечки низкоэффективной части импульса и его переключения во вторичный КМПУ.

4. Разработаны и реализованы в экспериментах несколько способов и устройств для плазмодинамического синтеза и получения ультрадисперсных композиционных УДП на примере TiN-Cu, обеспечивающих широкие возможности по регулированию соотношения компонентов, с целью их использования в качестве готовой шихты для получения композиционных твердых сплавов или керамики.

5. Определены основные условия и энергетические параметры обеспечивающие наработку ультрадисперсного кубического нитрида титана как исходного сырья для получения TiN-керамики методом искрового плазменного спекания.

6. Установлено, что при использовании КМПУ образуется не только УДП-фракция TiN, но и крупная фракция. Минимизация ее содержания достигается при энергетике процесса менее ~60 кДж. Показано, что материал крупной фракции на 97% состоит из нитрида титана с субмикронной структурой и пригоден для субмикронного диспергирования путем размола на планетарной мельнице.

7. Экспериментально установлено, что при компактировании УДП TiN методом искрового плазменного спекания уплотнение прессовки происходит в основном при постоянном росте температуры до  $\sim 1150^{\circ}\text{C}$ . Дальнейший рост температуры или выдержка при постоянной температуре при давлении прессования до 80 МПа не дает уплотнения, а приводит к сильному росту зерна микроструктуры до микронных размеров SPS-TiN-керамики. Получение субмикронной структуры обеспечивается в режиме SPS с постоянным ростом температуры со скоростями от  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до  $850^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  без выдержки при  $T^{\circ}\text{C}=\text{const}$ .

8. Экспериментально установлено, что высокая агломерированность порошка TiN УДП-фракции является причиной образования «очаговых» дефектов в микроструктуре SPS-TiN-керамики. Эти дефекты устраняются только в результате дезагломерации УДП TiN, в частности при обработке в планетарной мельнице.

9. Показано, что плотность и твердость SPS-TiN-керамики увеличивается с увеличением температуры давления прессования. Наибольшие плотность и микротвердость ~20 ГПа, получены в режиме SPS с параметрами:  $V_T=850^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $T=1300^\circ\text{C}$ ,  $t_T=0$ ,  $P=80$  МПа.

10. Экспериментально показана возможность 100%-го использования продукта плазмодинамического синтеза, размолотой крупной фракции с 25%-й добавкой УДП-фракции. Получены образцы с плотностью 5,00 г/см<sup>3</sup> и микротвердостью ~17.0 ГПа практически с субмикронной структурой (образец с наивысшей износостойкостью).

Результаты работы однозначно свидетельствуют о достижении цели работы, а именно о разработке научно-технических основ и возможности реализации полного цикла электрофизических процессов плазмодинамического синтеза и получения УДП сырья и спекания из него субмикронной SPS-TiN-керамики, которая обладает высокими физико-механическими характеристиками и, в принципе, может быть использована в качестве лезвийного металлорежущего инструмента.

## **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Статьи в журналах, рекомендованных ВАК.**

1. Евдокимов А.А. Получение сверхтвердых нанодисперсных соединений титана при многократной и частотной работе коаксиального магнитоплазменного ускорителя / А.А. Сивков, Д.Ю. Герасимов, А.С. Сайгаш, А.А. Евдокимов // Известия вузов. Физика. – 2011, №10 стр. 95-101

2. Евдокимов А.А. Исследование многократной и частотной работы коаксиального магнитоплазменного ускорителя для получения сверхтвердых нанодисперсных соединений титана / А.А. Сивков, Д.Ю. Герасимов, А.С. Сайгаш, А.А. Евдокимов // Электротехника. – 2012, №1, стр 39-45

3. Евдокимов А.А. О возможности реализации полного цикла получения объемного поликристаллического нитрида титана с субмикронной структурой плазмодинамическими методами / А.А. Евдокимов, А.А. Сивков, Д.Ю. Герасимов, А.С. Сайгаш, А.О. Хасанов // Известия вузов. Физика. – 2012, №9 — стр. 5-14

4. Евдокимов А.А. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы / А.А. Сивков, А.С. Сайгаш, А.Я. Пак, А.А. Евдокимов // Нанотехника. – 2009. - № 2(18). – с. 38-43.

5. Evdokimov A.A. Synthesis of Superhard Nanodispersed Titanium Compounds in a Magnetoplasma Accelerator Operating in Pulse-Periodic Regime / A. A. Sivkov, D. Yu. Gerasimov, A. S. Saigash, A.A. Evdokimov // Russian physics journal – March, 2012 – vol. 54, №10. pp 1160-1167

6. Evdokimov A.A. Studies of multiple and frequency operation of a coaxial magnetoplasma accelerator for production of superhard nanodispersed titanium compounds / A. A. Sivkov, D. Yu. Gerasimov, A. S. Saigash, A.A. Evdokimov // Russian Electrical Engineering, January 2012, Volume 83, Issue 1, pp 39-44

7. Evdokimov A.A. Possibility of Implementation of the Complete Cycle of Synthesizing Bulk Polycrystalline Titanium Nitride with Submicron Composition by Plasmodynamic Methods / A.A. Evdokimov, A. A. Sivkov, D. Yu. Gerasimov, A. S. Saigash, A. O. Khasanov // Russian Physics Journal, February 2013, Volume 55, Issue 9, pp 983-991

### **Патенты на изобретения**

1. Патент №2442095РФ Н05Н11/00 Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Евдокимов А.А. Опубл. 10.02.2012 Бюл. №4

2. Патент №2459394РФ Н05Н5/03 Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Сивков А.А., Евдокимов А.А., Герасимов Д.Ю. Опубл. 20.08.2012 Бюл. №23