

## Информация о наиболее важных научных достижениях с фотографиями и рисунками

3.1. Исследован процесс высокотемпературного взаимодействия Cu, Ni, и эвтектического сплава Cu-Ag с углеродом (сажа, углеродные волокна). При высокотемпературном взаимодействии порошка Cu-Ag эвтектического состава 30 масс. % Cu и 70 масс. % Ag с углеродными волокнами обнаружено, что расплавленные частицы коагулируют на поверхности углеродных волокон с образованием капель из Cu-Ag. Капли Cu-Ag имеют сферическую форму с углеродным нанопокрытием, формирование которого происходит за счет сегрегации атомов углерода, растворенных в расплаве Cu-Ag (Рис. 1). Синтез сплава на основе Cu-Ag-«углеродное волокно» в условиях спекания при температуре 670 °С привел к формированию высокопористого материала. Измерено удельное электрическое сопротивление сплава (Таблица 1), полученного при спекании при температуре 680 °С с различным содержанием углеродных волокон (0; 3,0 и 6,3 масс. %). Спектры комбинационного рассеяния света образцов с различным содержанием углеродных волокон (3,0 и 6,3 масс. % C) показали образование многослойного **графенового** покрытия (Рис.2).

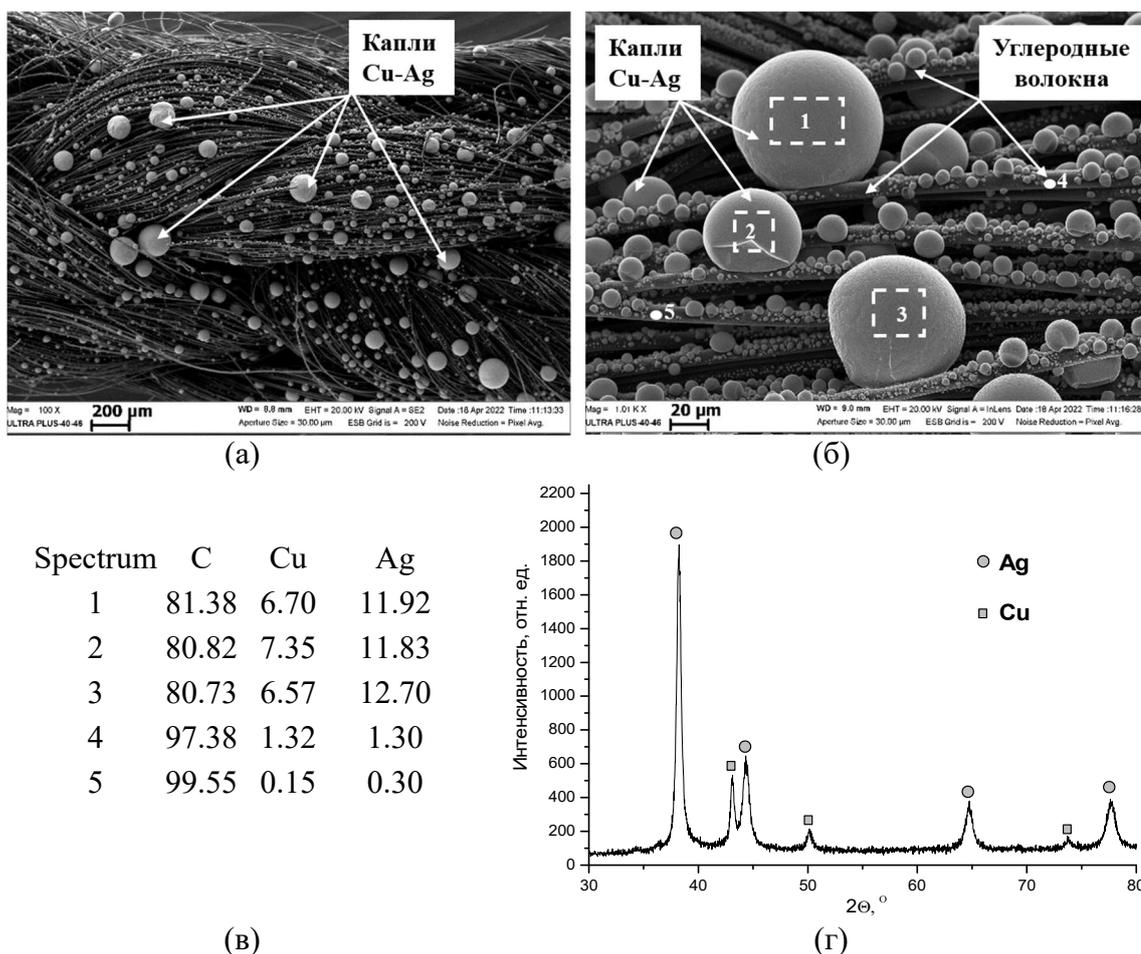


Рис.1. Микрофотографии капель сплава Cu-Ag на поверхности углеродных волокон (а,б), данные энерго-дисперсионного анализа, ат. % (площадь анализа обозначена пунктирными линиями (1,2,3) и точками (4,5)) (в) и дифрактограмма образца Cu-Ag-C (г).

2D-полоса находится вблизи  $2700 \text{ см}^{-1}$  и отображает число графитовых слоев в исследуемом материале (Рис.2).

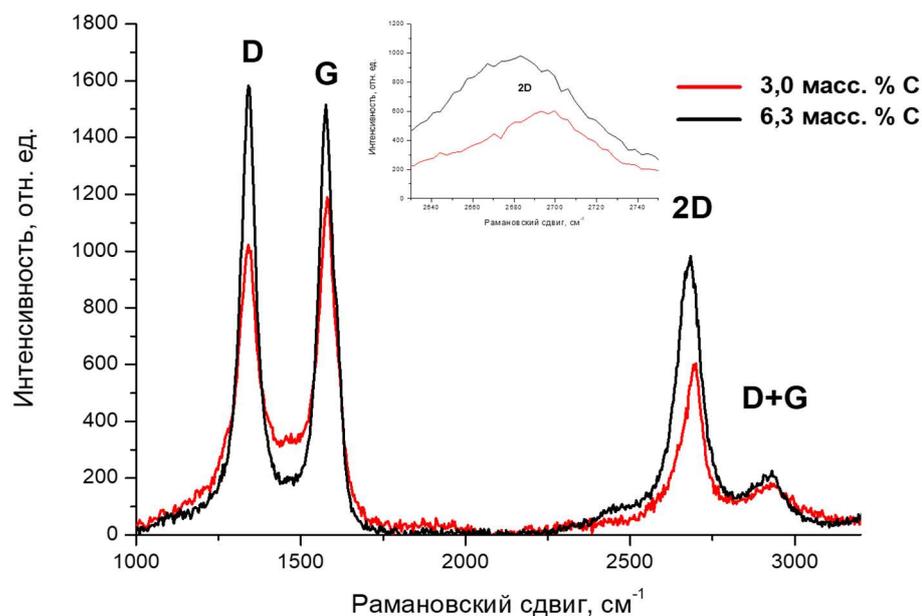


Рис.2. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния углеродного покрытия на поверхности спеченных образцов Cu-Ag-C.

Таблица 1. Результаты измерения удельного электросопротивления ( $\rho$ ) Cu-Ag-C.

| Состав  | Cu-Ag                | Cu-Ag-3,0 масс. % C  | Cu-Ag-6,3 масс. % C  |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| Удельное электросопротивление $\rho$ , $\Omega \cdot \text{см}$ | $6,16 \cdot 10^{-6}$ | $7,40 \cdot 10^{-6}$ | $7,28 \cdot 10^{-6}$ |
| Погрешность, %  | $\pm 5$              | $\pm 10$             | $\pm 10$             |

### 3.2. Изучены особенности нанесения покрытий на поверхность углеродных волокон методом пропускания импульса электрического тока.

Материалы на основе меди являются наиболее перспективными среди композитов для электронных приложений. Зачастую, для того чтобы снизить их чрезвычайно высокие значения коэффициенты термического расширения (для  $\text{Cu} = 16,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) композиты на основе медной матрицы армируют керамикой (частицы, короткие волокна и длинные волокна). Одним из важных требований к таким материалам является теплопередача между двумя материалами и эффективная передача термомеханической нагрузки во время термоциклирования. формирование сферических частиц, а при низкой – оgranенных. Углеродные волокна с покрытием на основе Cu могут быть использованы для получения матричных композитов из алюминиевого сплава с равномерным распределением волокон. Нами рассматривается альтернативная возможность нанесения медного покрытия на поверхность углеродных волокон методом пропускания импульса электрического тока (Рис.2, 3).

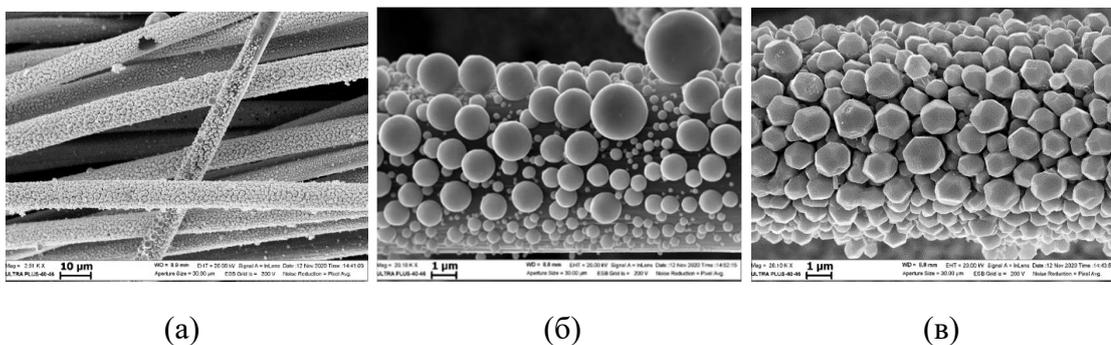


Рис.2. Микроструктура Cu покрытий на углеродных волокнах.

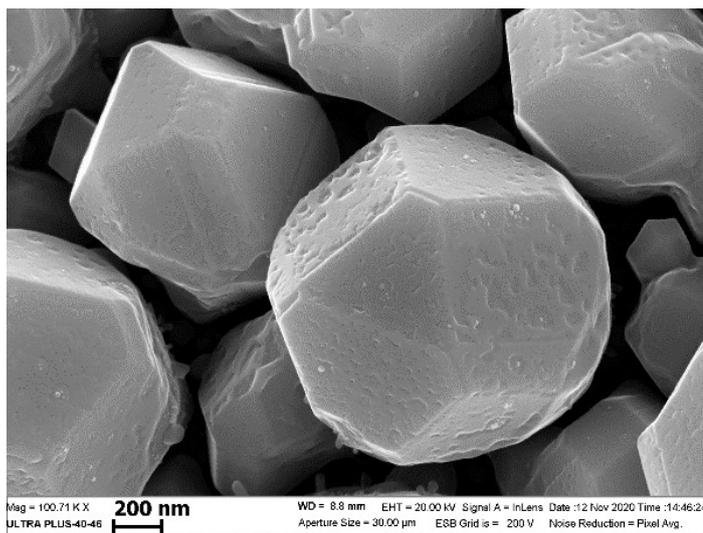


Рис.3. Увеличенный фрагмент покрытия на основе частиц Cu на поверхности углеродных волокон после термообработки.

3.3. Разработана лабораторная методика измерения диэлектрических характеристик керамических материалов (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, удельное объемное сопротивление), создана измерительная ячейка (согласно рекомендациям ГОСТ 22372-77). Эксперименты могут проводиться на образцах в виде дисков диаметром 20 и 30 мм и толщиной 0,45-0,65 мм. Измерения диэлектрической проницаемости проводятся на измерительном стенде методом вольтметра-амперметра при частоте 1000 Гц при температуре 300 К в атмосфере воздуха.

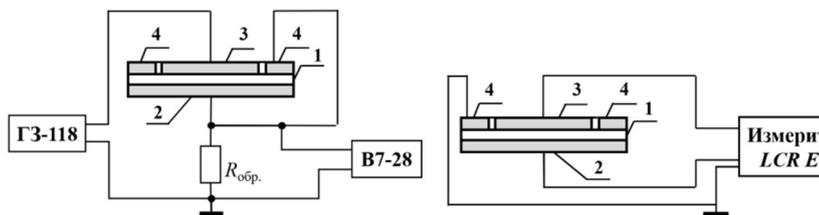


Рис.1. Схемы измерительного стенда диэлектрических свойств керамических материалов и общий вид установки:

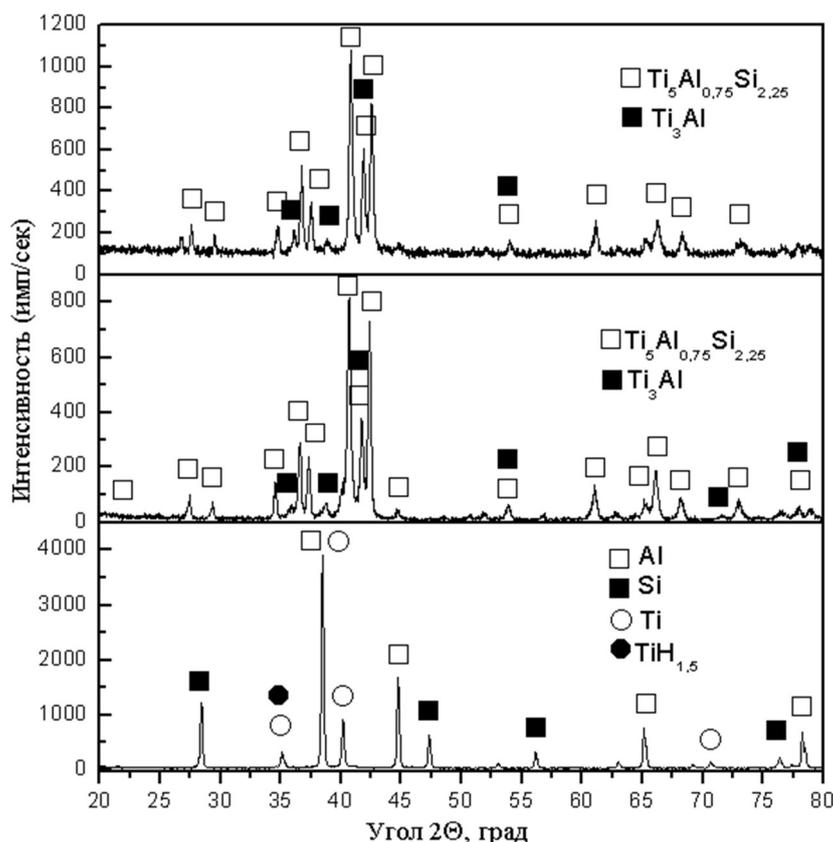
1 – образец диэлектрика; 2 - потенциальный электрод; 3 - измерительный электрод; 4 - охранный электрод.



Для уменьшения наводок и помех измерительная ячейка помещается в алюминиевый экран. При проведении измерений используются измеритель LCR E7-8, цифровой вольтметр В7-28 и генератор синусоидальных сигналов ГЗ-112. Была исследована нитридная СВС-керамика на основе В-N и В-N-xSiO<sub>2</sub>. Показано, что диэлектрическая проницаемость СВС-керамики на основе BN и BN – 25 масс. % SiO<sub>2</sub> составляет 3,1 и 5,9÷13,5, соответственно. Тангенс угла диэлектрических потерь tgδ для BN равен 0,0034, а для BN - 25 масс. % SiO<sub>2</sub> - 0,034.

### 3.4. Получение сплава на основе Ti-Al-Si и металл-интерметаллидного материала на его основе методом СВС-компактирования: особенности структуро- и фазообразования, свойства.

- Впервые методом компактирования в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) был получен легкий интерметаллидный сплав на основе фазы Ti<sub>20</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>9</sub> (твердый раствор Ti[Al,Si]), с пористостью менее 3 %. Микроструктура синтезированного продукта была исследована методами сканирующей электронной микроскопии и времяпролетной масс-спектропии. Содержание основной фазы Ti<sub>20</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>9</sub> составило 87 масс. %, содержание фазы Ti<sub>3</sub>Al - 13 масс. % (Рис.1.). Предложен механизм фазообразования в тройной интерметаллидной системе Ti-Al-Si в процессе СВС. Повышенные значения микротвердости 9905±450 МПа обусловлены формированием тройной фазы с высоким содержанием Si около 28,13 ат. %.



(a)

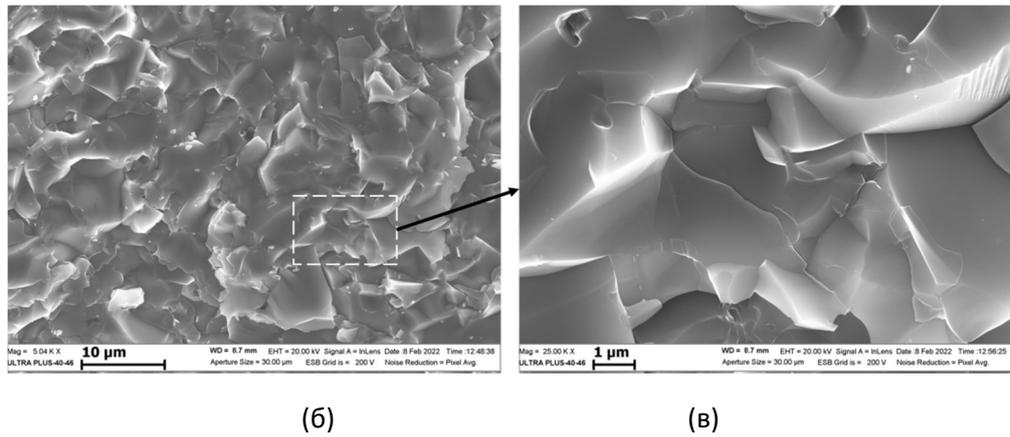


Рис.1. Данные рентгенофазового анализа (а) исходной смеси, (б) поверхности синтезированной таблетки и (в) порошкового образца и микроструктура сплава Ti-Al-Si.

- Методом СВС-прессования получен металл-интерметаллидный материал на основе продуктов горения слоевой системы (Ti-Al-Si)/(Ti-C)/Ti. Показано, что в результате СВС-прессования формируется неразъемное соединение слоев «металл/карбид/интерметаллид». Исследованы основные особенности формирования микроструктуры, фазовый состав и прочностные свойства переходных зон на границе между реагирующими СВС-составами Ti-C и Ti-Al-Si, и Ti-металлической подложкой (Рис.1). Рассчитанный по методу Палмквиста для слоя на основе Ti-Al-Si коэффициент трещиностойкости  $K_{Ic}$  равен  $5,1 \div 5,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  (Таблица 1). Полученные результаты могут быть использованы для нанесения защитных покрытий/слоев на поверхность титановых изделий.

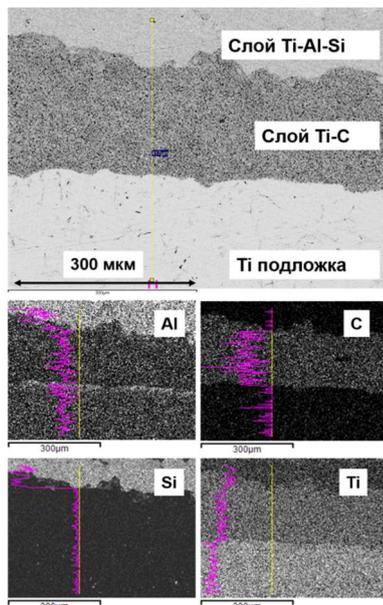


Рис.1. Фотографии микроструктуры и характеристическое распределение элементов Ti, Al, Si и C в синтезированном сплаве.

Таблица 1. Механические свойства слоев.

| Слой        | Микротвердость $H_{\mu}$<br>ГПа | Коэффициент трещиностойкости, $K_{Ic}$<br>$\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ |
|-------------|---------------------------------|---|
| Ti-Al-Si    | 10,1                            | 5,1-5,7<br>(настоящая работа)   |
| Ti-C        | 12,3                            | 2,5-4,3 [1]   |
| Ti подложка | 4,1                             | 50-55 [2]   |

#### Литература:

- Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Гриднева И.В. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. №6. С.958-966.
- Haiyang N., Shiwei N., Oganov A. R. Journal of Applied Physics. 2019. Vol. 125. P 06510-5.

### 3.5. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti-Al-Mn, горение, структура, свойства.

- Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме теплового взрыва синтезирован продукт, состоящий из фаз  $\text{TiMn}_{0,32}\text{Al}_{2,68}$  с кубической сверхструктурой  $L1_2$ ,  $\text{TiMn}_{0,755}\text{Al}_{1,246}$  с гексагональной упаковкой и бинарной фазы  $\text{Mn}_3\text{Al}_2$  (Рис.1). Показано, что при максимальной температуре 950 °С, достигнутой в процессе СВС в системе Ti-Al-Mn, не происходит полного взаимного растворения титана, марганца и алюминия. Предполагается, что это способствует образованию промежуточных интерметаллических фаз, которые могут существовать в равновесии с жидкой фазой вплоть до температуры плавления титана.

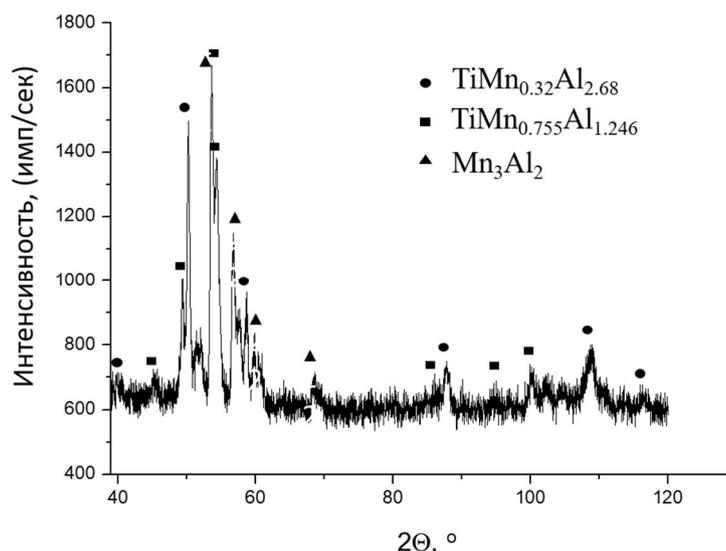
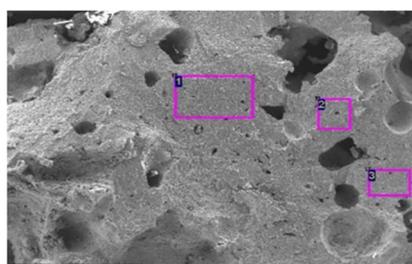


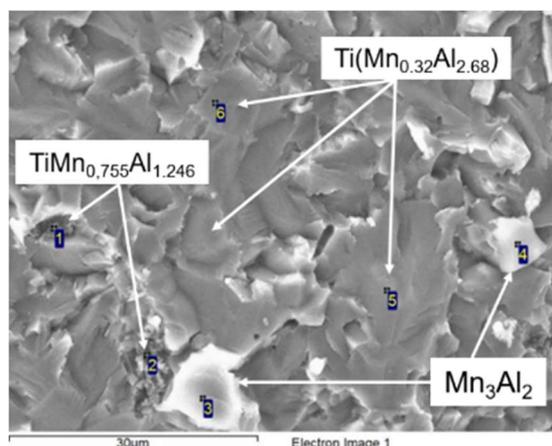
Рис.1. Данные рентгенофазового анализа продуктов синтеза в системе Ti-Al-Mn.

- Синтезированные образцы обладают высокой пористостью, с отдельными размерами пор до 300-400 мкм. Фазаобразование может быть следствием того факта, что при максимальной температура, достигаемая при горении этой системы в процессе СВС, не достаточна для полного взаимодействия с образованием интерметаллидной фазы  $\text{Mn}_2\text{Ti}$  и растворением в ней алюминия Al с формированием твердого раствора  $(\text{Mn,Al})_2\text{Ti}$ . Это способствует образованию промежуточных интерметаллических фаз, которые могут находиться в равновесии с жидкой фазой вплоть до температуры плавления титана Ti.



| Точки | Ti, масс. % | Al, масс. % | Mn, масс. % |
|-------|-------------|-------------|-------------|
| 1     | 56.45       | 30.06       | 13.49       |
| 2     | 55.95       | 30.79       | 13.27       |
| 3     | 57.81       | 28.18       | 14.01       |

(а)



(б)

Рис.2. Данные (а) энерго-дисперсионного анализа и (б) микрофотография поверхности излома синтезированного материала на основе Ti-Al-Mn.

- В результате оптимизации подготовки образцов и выбора параметров синтеза удалось синтезировать практически однофазный сплав на основе гексагональной фазы  $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$  (PDF 76-6381) (Рис.1.) с параметрами кристаллической ячейки  $a = 5.033 \text{ \AA}$ ,  $c=8.212 \text{ \AA}$  и незначительным количеством оксида алюминия. Содержание фазы  $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$ , рассчитанное по методу Ритвельда, составило 98 масс. %, а оксида алюминия  $Al_2O_3$  - 2 масс. %. Намагниченность насыщения синтезированного сплава  $\sigma_s$  равна 0.628 эму/г. Формирование практически однофазного продукта стало возможным благодаря тому, что уплотнение образца перед СВС на прессе под давлением 80 МПа увеличило реакционный контакт между взаимодействующими частицами, что способствовало более полному реакционно-диффузионному взаимодействию и уменьшению теплоотвода из зоны реакции в процессе дополнительного отжига после завершения СВС.

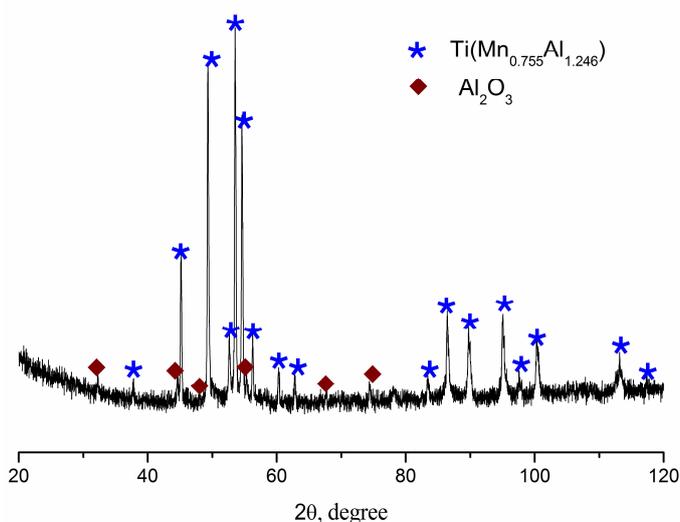


Рис. 3. РФА продукта синтеза в системе Ti-Al-Mn.

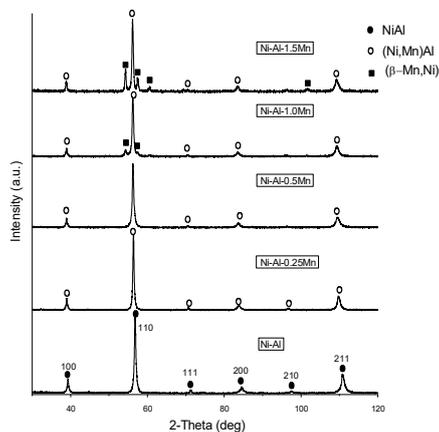
### 3.6. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ni-Al-Mn, горение, структура, свойства.

Впервые проведено исследование сплавов на основе твердого раствора  $Ni[Mn,Al]$  с различным содержанием Mn (Таблица 1), которые были синтезированы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с предварительной механической активацией.

Таблица 1. Фазовый состав синтезированных материалов Ni-Mn-Al

| Состав реакционной смеси | Фазовый состав, пространственная группа                  |
|--------------------------|--|
| Ni+Al                    | NiAl, Pm3m   |
| Ni+Al+0.25Mn             | (Ni,Mn)Al, Pm3m  |
| Ni+Al+0.5Mn              | (Ni,Mn)Al, Pm3m  |
| Ni+Al+1.0Mn              | (Ni,Mn)Al, Pm3m<br>( $\beta$ -Mn,Ni), P4 <sub>1</sub> 32 |
| Ni+Al+1.5Mn              | (Ni,Mn)Al, Pm3m<br>( $\beta$ -Mn,Ni), P4 <sub>1</sub> 32 |

Рис.1. РФА синтезированных сплавов Ni-Mn-Al.



1. Было показано, что содержание марганца влияет на средний размер частиц механически активированной смеси (Ni+Al+Mn). С увеличением содержания Mn в смеси размер агломератов постепенно уменьшается (Рис.2).
2. Анализ микроструктуры показывает, что увеличение содержания Mn в составе синтезированных сплавов приводит к уменьшению размера структурных компонентов, что коррелирует с результатами гранулометрического анализа.

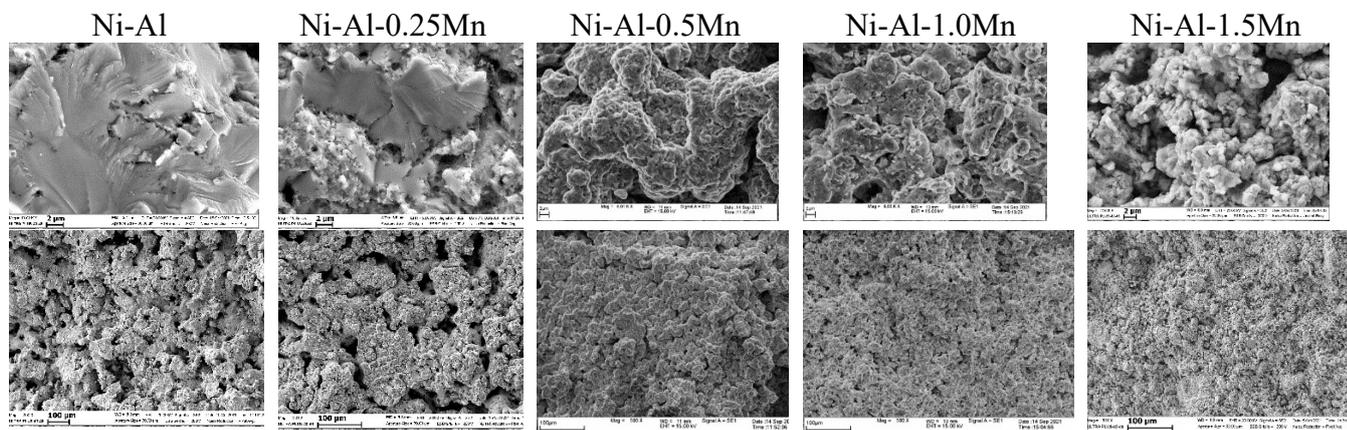
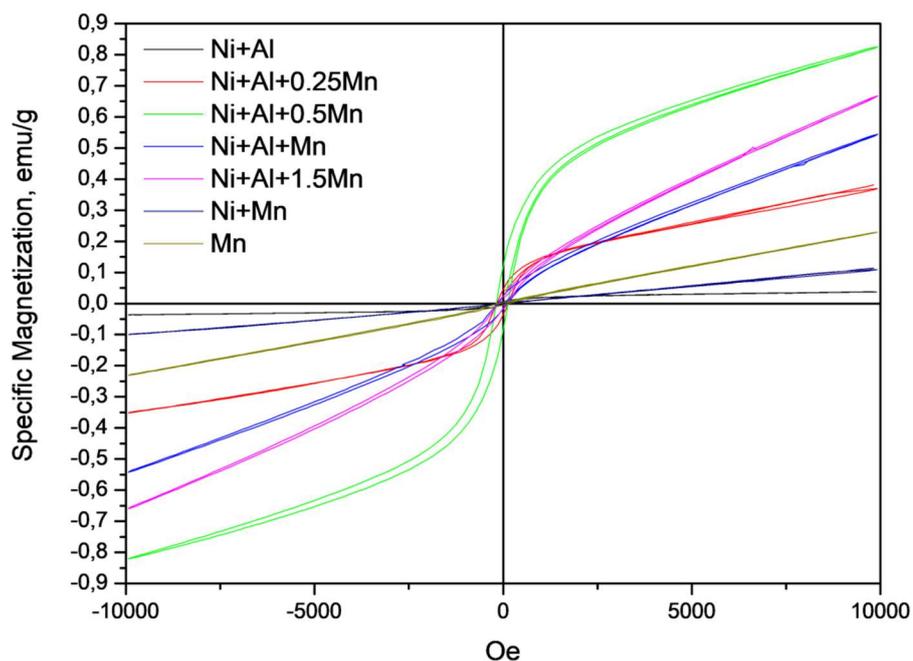


Рис.2. Микроструктура поверхности излома синтезированных образцов Ni-Al-xMn (x=0÷1,5).

3. Измеренные магнитные характеристики синтезированных сплавов показали зависимость коэрцитивной силы и намагниченности от содержания Mn. Максимальное значение удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  наблюдалось для синтезированного сплава с содержанием 24 масс. %Mn и составляло 0,8 эме/г.



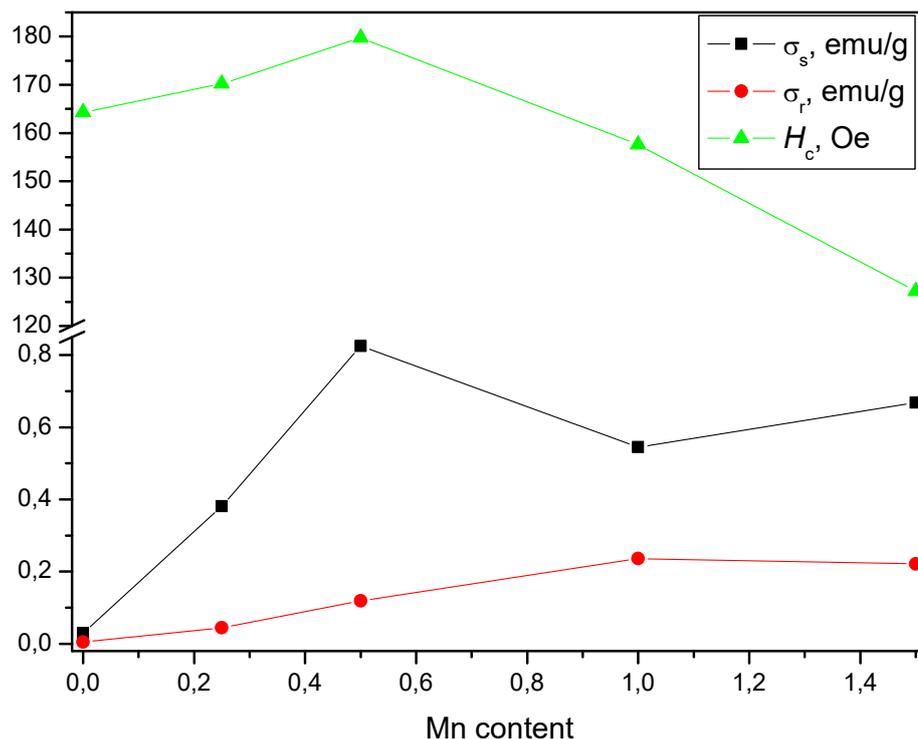


Рис. 3. Зависимости удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ), остаточной намагниченности ( $\sigma_r$ ) и коэрцитивной силы ( $H_c$ ) от содержания Mn в синтезированных образцах Ni-Al-xMn.

### 3.7. Высокотемпературное взаимодействие расплавов металлов и сплавов (Cu, Ni, Cu-Ag) с углеродом (сажа, углеродные волокна) с формированием многослойного графенового покрытия.

- Проведено исследование высокотемпературного взаимодействия углеродных волокон с эвтектическим сплавом Cu-Ag. Показано, что в результате плавления порошка эвтектического сплава Cu-Ag вследствие короткого импульса электрического тока через углеродные волокна, на поверхности последних формируются сферические частицы на основе сплава Cu-Ag, покрытые многослойной углеродной пленкой (Рис.1). Измерено удельное электросопротивление ( $\rho$ ) сплава на основе Cu-Al-«углеродное волокно» (Таблица 1). Показано, что введение небольшого количества углерода (3,0 и 6,3 масс. %) в состав сплава Cu-Ag приводит незначительному увеличению значения его удельного сопротивления  $\rho$ . Удельное электрическое сопротивление в основном повышается за счет рассеяния электронов на внутренних границах раздела (межфазного рассеяния) между эвтектикой Cu-Ag, включениями углеродных волокон и дефектах. Исследование спеченных образцов на основе Cu-Al-«углеродное волокно» методом Рамановской спектроскопии показало формирование многослойного графенового покрытия на поверхности частиц сплава Cu-Al, которое сопровождается значительным разупорядочением структуры графита. КР-спектры (Рис.2) были получены в широком спектральном диапазоне 200-3000  $\text{см}^{-1}$ . Рамановский спектр углеродных наноматериалов обычно содержит три основные полосы: G-полоса, D-полоса и 2D-полоса. G-полоса обычно находится вблизи 1582  $\text{см}^{-1}$  и характеризует графен в плоскости колебательной моды  $sp^2$  – данный параметр отображает степень кристаллизации материала. D-полоса обычно находится вблизи

1350 см<sup>-1</sup> и отображает степень структурного беспорядка (неупорядоченность) вблизи края микрокристаллической структуры, который уменьшает симметричность структуры. 2D-полоса находится вблизи 2700 см<sup>-1</sup> и отображает число слоев графена в исследуемом материале.

Полученные результаты позволяют с уверенностью говорить о наличии в структуре синтезированного материала многослойных углеродных компонентов в виде многослойного графена.

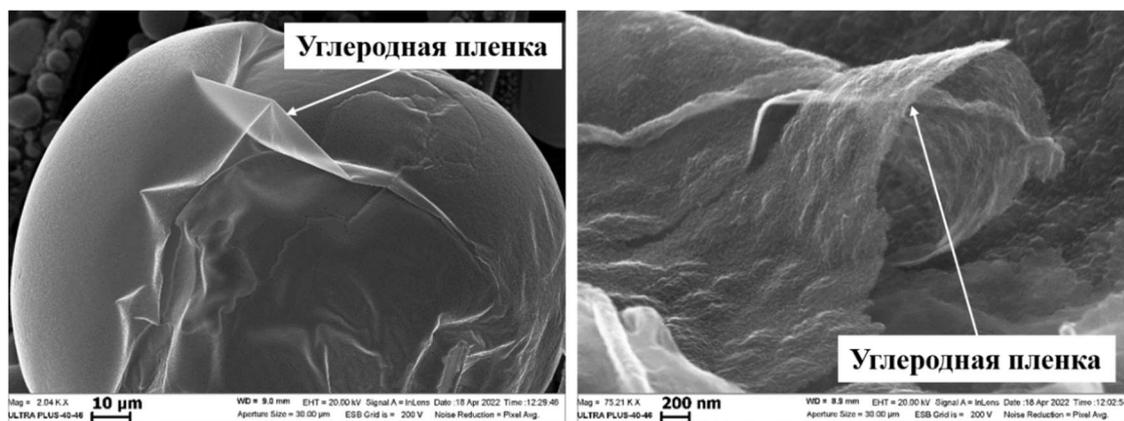


Рис.1. Углеродное покрытие на поверхности капель Cu-Ag.

Таблица 1. Результаты измерения удельного электросопротивления ( $\rho$ ).

| Состав  | Cu-Ag                | Cu-Ag-3,0 масс. % C  | Cu-Ag-6,3 масс. % C  |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| Удельное электросопротивление $\rho$ , $\Omega \cdot \text{см}$ | $6,16 \cdot 10^{-6}$ | $7,40 \cdot 10^{-6}$ | $7,28 \cdot 10^{-6}$ |
| Погрешность, %  | $\pm 5$              | $\pm 10$             | $\pm 10$             |

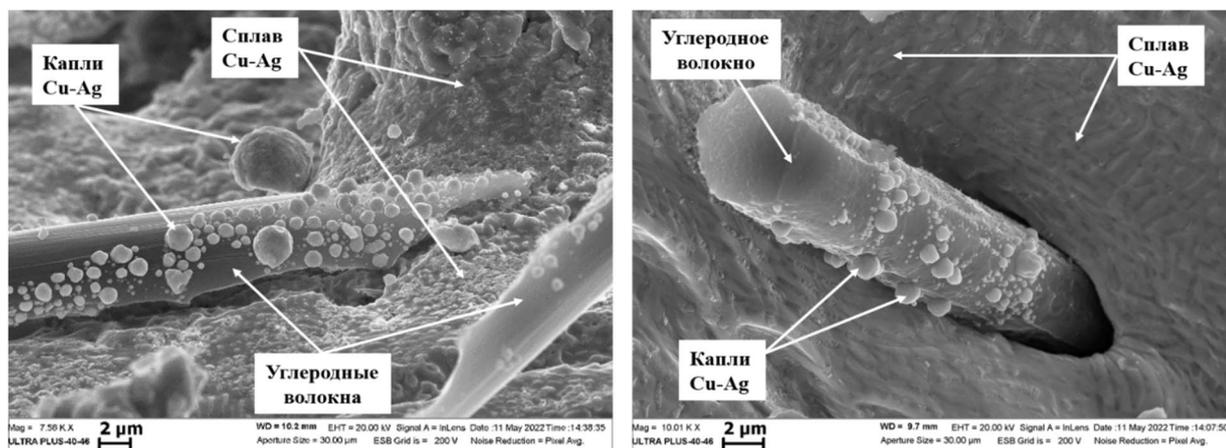


Рис.2. Диспергирование углеродных волокон в области контакта с расплавом Cu-Ag.

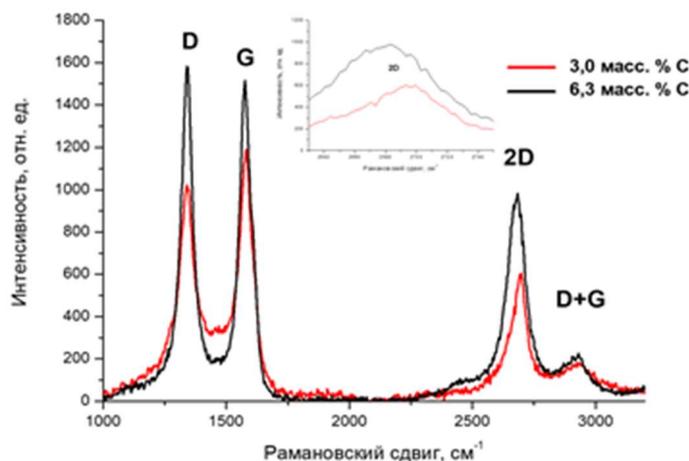


Рис.2. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния углеродного покрытия на поверхности спеченных образцов Cu-Ag-C.

### 3.8. Диэлектрические свойства СВС-керамики на основе BN-ZrB<sub>2</sub> и BN-ZrO<sub>2</sub>

Исследованы диэлектрические свойства керамических материалов на основе BN-ZrB<sub>2</sub> и BN-ZrO<sub>2</sub>, синтезированных в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из смеси порошков бора В, нитрида бора BN и диоксида циркония ZrO<sub>2</sub> в атмосфере азота N<sub>2</sub>. Результаты экспериментов показали, что керамика, синтезированная из исходной смеси состава (30В + 10ZrO<sub>2</sub> + 60BN, масс. %), имеет значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  при комнатной температуре 2,63 и 0,006 соответственно.

Состав исходной реакционной смеси и содержание основных фаз синтезированной СВС-керамики:

| Образец № | Массовое содержание реакционной смеси, %   | Фазовый состав синтезированной керамики, пространственная группа       |
|-----------|--|--|
| 1         | 50В + 25ZrO <sub>2</sub> + 22BN + 3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(размер частиц ZrO <sub>2</sub> - 2 мкм) | h-BN, P <sub>63</sub> /mmc<br>h-ZrB <sub>2</sub> , P <sub>6</sub> /mmm |
| 2         | 30В + 20ZrO <sub>2</sub> + 50BN<br>(размер частиц ZrO <sub>2</sub> - 10 мкм)                                 | h-BN, P <sub>63</sub> /mmc<br>m-ZrO <sub>2</sub> , P <sub>21</sub> /c  |
| 3         | 30В + 10ZrO <sub>2</sub> + 60BN<br>(размер частиц ZrO <sub>2</sub> - 10 мкм)                                 | h-BN, P <sub>63</sub> /mmc<br>m-ZrO <sub>2</sub> , P <sub>21</sub> /c  |
| 4         | В (бор)  | h-BN, P <sub>63</sub> /mmc   |

Физические свойства, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  СВС-керамики:

| Свойства СВС-керамики                                   | Образец |       |       |       |
|---|---------|-------|-------|-------|
|   | 1       | 2     | 3     | 4     |
| Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>                    | 2,0     | 1,6   | 1,9   | 1,3   |
| Открытая пористость П, %                                | 19,3    | 36,1  | 38,6  | 33,9  |
| Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$                | 5,62    | 2,96  | 2,63  | 2,85  |
| Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ | 0,036   | 0,006 | 0,006 | 0,003 |

### 3.9. СВС в слоевой системе типа «сэндвич» на основе (Ni-Al)/(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)

Экспериментально установлено, что в результате пластической деформации на стадии кристаллизации и охлаждения СВС-продукта в слоевой системе формируется структура на основе интерметаллидной матрицы NiAl-«оксидные частицы». В случае использования добавок  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $3Al_2O_3-2SiO_2$  не обнаружено формирования переходной зоны на границе «частица-матрица», а снижение температуры горения указывает на то, что  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  являются инертной добавкой. Особенности деформации слоев представлены на Рис.1. Менее всего деформированию подвержен слой содержащий муллит ( $3Al_2O_3-2SiO_2$ ). В введение в состав муллита практически не вносит изменений в величину пористости и плотность слоя.

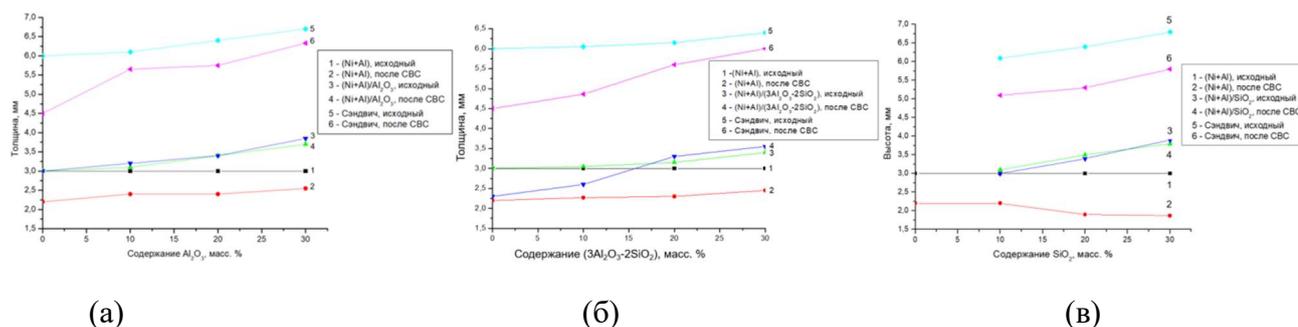


Рис.1. Особенности деформирования сэндвича в процессе СВС при использовании добавок (а)  $Al_2O_3$ , (б)  $3Al_2O_3-2SiO_2$  и (в)  $SiO_2$

Однако, повышение содержания муллита от 10 до 30 масс. % снижает прочность на сжатие в 2,4 раза. В матрице NiAl равномерно распределены мелкодисперсные хрупкие оксидные частицы. Так как при нагружении всю нагрузку в основном воспринимает матрица NiAl, то с увеличением содержания оксидных сопротивление пластической деформации падает. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы при разработке сплавов на основе интерметаллида NiAl, упрочненного оксидами, для применения их в авиационной и автомобильной промышленности и для изготовления на основе элементов, работающих в окислительной атмосфере при невысоких механических нагрузках.

### 3.10. Особенности взаимодействия в слоевых системах (Ti-Al)/(Ti-Al) и (Ti-Al)/(Ni-Al) в процессе СВС.

Показана возможность СВС-сварки с использованием тепла, выделяющегося в результате СВС-реакции в системах (Ti-Al) и (Ni-Al) (Рис.1,а). Интерметаллические слои NiAl и TiAl были образованы путем взаимной диффузии никеля, титана с алюминием. Анализы SEM, EDX и XRD показывают границу раздела между двумя слоями с градиентами Ni и Ti, что свидетельствует о хорошем взаимопроникновении элементов и, таким образом, создает градиентный материал, который может обеспечивать хорошие механические свойства границы раздела. Приложенное давление и наличие реакционноспособных промежуточных слоев (например, Cu или Al) являются наиболее важными требованиями для прочной сварки (Рис.1,б-г).

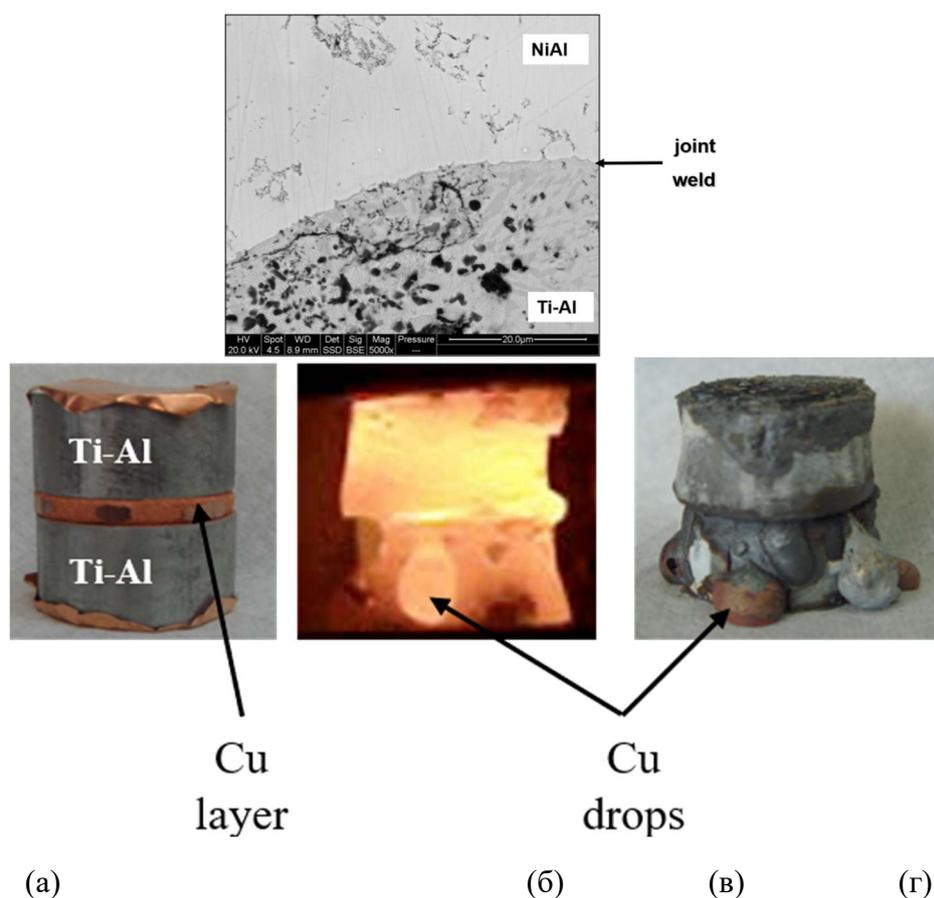


Рис.1. Фотография (а) микроструктуры сварного соединения (TiAl)/(NiAl), «сэндвича» TiAl-Cu-TiAl (б) до, (в) в процессе СВС и (г) после синтеза.

Термодинамические данные для теплоты образования, плавления и горения TiAl и NiAl, полученные с помощью программы Thermo, представлены в Таблице 1. Температура горения в системе Ti-Al ниже, чем температуры плавления титана и алюминия. А температура горения в системе Ni-Al выше, чем температуры плавления никеля и алюминия.

Таблица 1.

| Sample  | Formation heat, KJ/mol | Melting temperature $T_m$ , K | Combustion temperature $T_{ad}$ , K |
|---------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| (Ti-Al) | 75                     | 1733                          | 1557                                |
| (Ni-Al) | 118                    | 1912                          | 1912                                |

Можно сделать вывод, что в системе TiAl/NiAl существует температурный градиент и основная теплопередача происходит в направлении слоя TiAl, следствием чего является повышенная диффузионная активность Ni в этом направлении. Принимая во внимание то, что TiAl и NiAl являются родственными по составу (Al) “parent materials” повышенная подвижность атомов Ni связано с его меньшим атомным радиусом по сравнению с Ti.

Предложенный метод представляется привлекательным для ремонтных работ и для нанесения покрытий в приложениях специального назначения.

3.11. Исследован процесс высокотемпературного взаимодействия порошков Co, Cu, Ni, Al и порошковых смесей Ni-Al-C, Fe-Al-C и Ti-Al-C (сажа, углеродные волокна), Рис.1. Обнаружено, что частицы расплава коагулируют на поверхности углерода с образованием сферических частиц из Co, Cu, Ni и интерметаллида NiAl. Частицы Ni отличаются практически идеальной сферической формой и наличием многослойного покрытия из графита. Насыщение никелевой капли углеродом достигается в результате диффузии при контакте с углеродными волокнами. Формирование на поверхности никеля многослойного графитового покрытия толщиной около 3 мкм происходит за счет сегрегации атомов углерода, растворенных в расплавленной капле никеля. На поверхности частиц NiAl формируется тонкое покрытие на основе многослойного графена (графита), Рис.1.

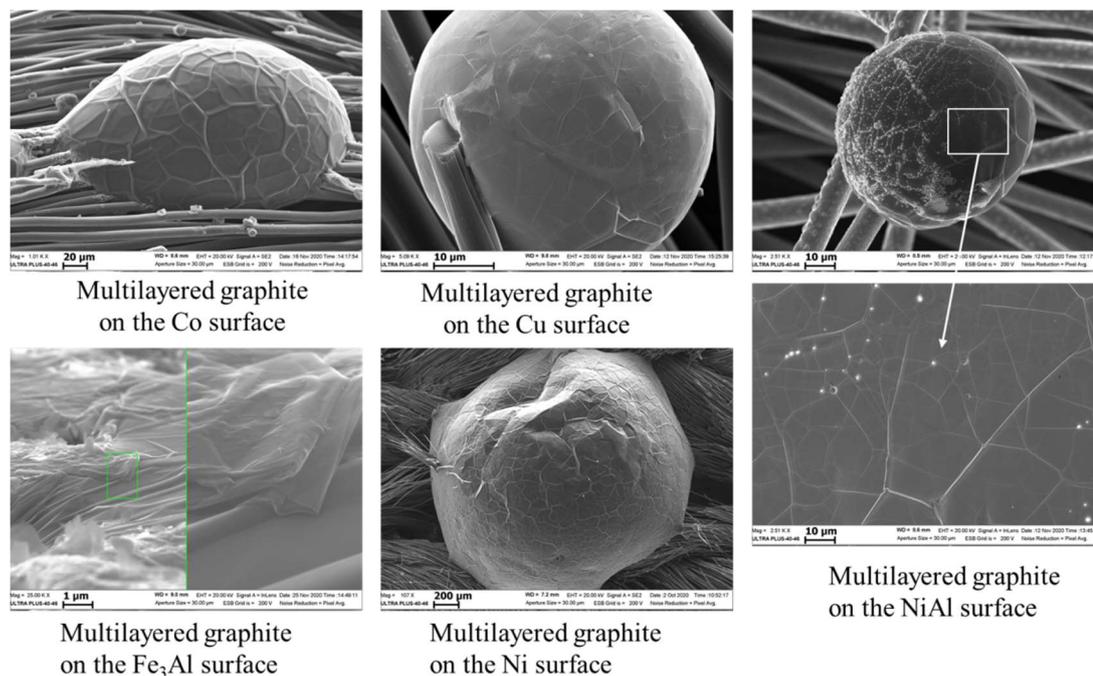


Рис.1. Примеры взаимодействия расплава с углеродом.

На поверхности «углеродное волокно – медь» формируется сплошное покрытие, состоящее из зерен размером около 1-2 мкм (рис. 2, а-в), которые имеют либо правильную сферическую (рис. 2б), либо граненую (рис. 2в, г) форму. Срез зерен соответствует комбинации куба и октаэдра. В этом случае грани не связаны элементами симметрии и отличаются формой восьмигранника с вырезанными вершинами (форма граней вершин - квадрат, треугольник и шестиугольник). Так как размер образующихся при нагреве сферических или ограненных медных частиц на порядок превосходит размер частиц исходного медного порошка, то можно предположить два возможных механизма их формирования. По первому механизму при высоких температурах (температура кипения меди составляет 2567 °С) медь начинает испаряться, а при выключении нагрева конденсируется на поверхности углеродных волокон. По второму механизму при высоких температурах возможно уменьшение краевого угла смачивания углерода расплавом меди и на поверхности волокон образуется пленка из расплава меди. При охлаждении до температуры кристаллизации меди происходит увеличение угла смачивания и уменьшение ее объема на 6 %, что приводит и к нарушению сплошности пленки и кристаллизации в виде частиц микронного размера (1-2 мкм). Форма образующихся частиц зависит от скорости охлаждения: при большей скорости более вероятно формирование сферических частиц, а при низкой – ограненных.

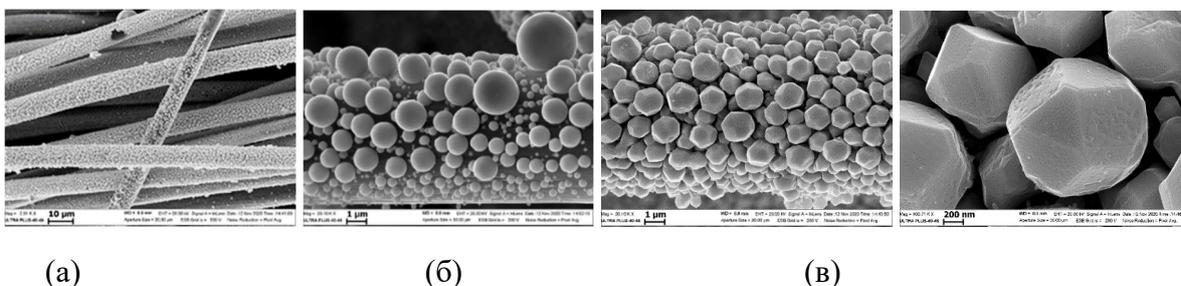


Рис.2. Особенности взаимодействия расплава меди с углеродными волокнами.

Углеродные волокна с покрытием на основе Cu (и других металлов) могут быть использованы для получения матричных композитов из алюминиевого сплава с равномерным распределением волокон.

3.12. Изучены особенности структурообразования продуктов горения в системе Ti–Al–C при взаимодействии смеси Ti + Al с углеродными волокнами в режиме СВС. Результаты исследования показывают, что на поверхности углеродных волокон формируется тонкий слой карбидной фазы (~200 нм), состоящий из зерен TiC глобулярной формы, покрытый слоем наноламинатных зерен МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  размером до 2 мкм (Рис.3). Слой МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  формируется в результате диффузии углерода из TiC в расплав Ti–Al, образующийся вследствие СВС-реакции между титаном и алюминием.

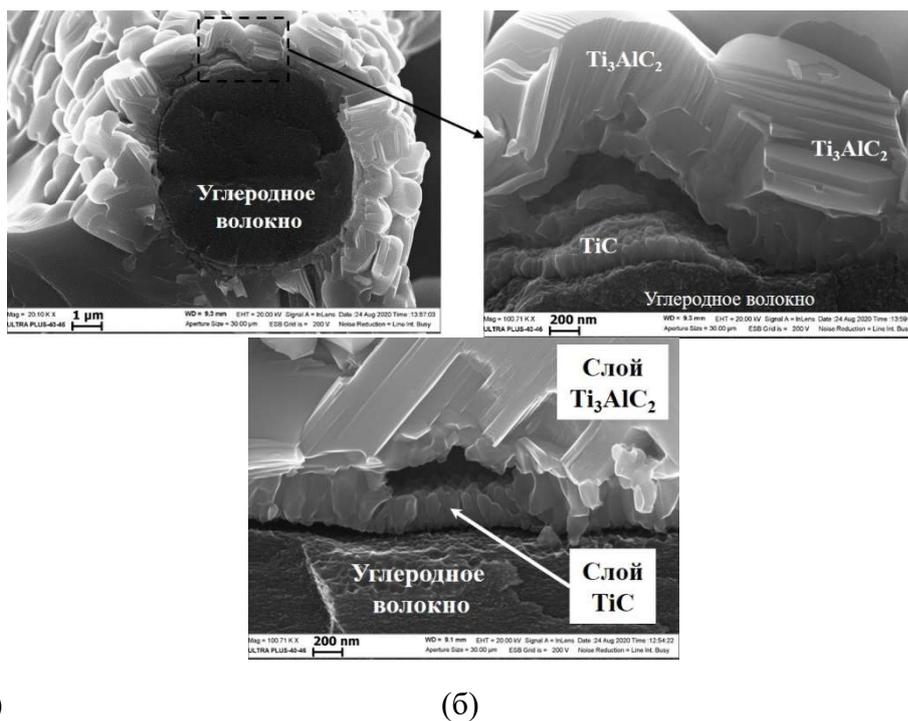


Рис.3. Микрофотография (а) углеродного волокна с покрытием и (б, в) фрагмент покрытия на основе TiC и  $Ti_3AlC_2$ .

Результаты работы могут быть использованы при получении композиционных материалов на основе алюминидов титана, армированных углеродными волокнами, с покрытиями из карбида титана TiC и МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$ .

3.13. Разработан способ синтеза тройных интерметаллидных сплавов на основе фазы Гейслера  $Me_2TiAl$  ( $Me = Co, Fe, Cu$ ) с помощью метода СВС. Получен патент Бусурина М.Л., Сычев А.Е. «Способ получения интерметаллидных сплавов Гейслера

на основе системы Ti-Al-Me», заявка №2020133005/05(060149), дата приоритета 06.10.20. Патент RU 2756083, 2021 г. Синтезированный сплав на основе  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  можно использовать для изготовления мишеней для магнетронного напыления и использования в качестве спин-поляризационных материалов. Данная разработка относится к порошковой металлургии, к получению интерметаллидных сплавов на основе фаз Гейслера, а именно к одному из ее направлений - самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС), который может использоваться для оптимизации и упрощения процесса получения интерметаллидов на основе сплавов. Синтезированные сплавы могут использоваться как прямой продукт синтеза, так и как материалы для дальнейшего передела, например в виде мишеней для магнетронного напыления, прокатных лент и могут быть использованы в широком спектре применений в электротехнической промышленности.

3.14. Синтез горения в режиме теплового взрыва порошковых смесей на основе Ni Al Nb приводит к образованию двухфазного NiAl-NbNiAl материалы, причем фаза Лавеса составляет около 35 мас.%. Реакцией, ответственной за воспламенение исходной смеси, является реакция между Ni и Al с образованием NiAl, интерметаллического образования, происходящего по механизму жидкой фазы. Время жизни жидкофазного NiAl недостаточно для полного растворения частиц Nb и образования тройного эвтектического расплава. Материал после охлаждения характеризуется одновременным наличием грубой и тонкой дендритной эвтектической микроструктуры. Фазовый состав вблизи поверхности отличается от состава, поскольку большее тепловыделение приводит к неполному растворению частиц Nb в расплаве с образованием переходных областей между частицами Nb и матрицей NiAl.

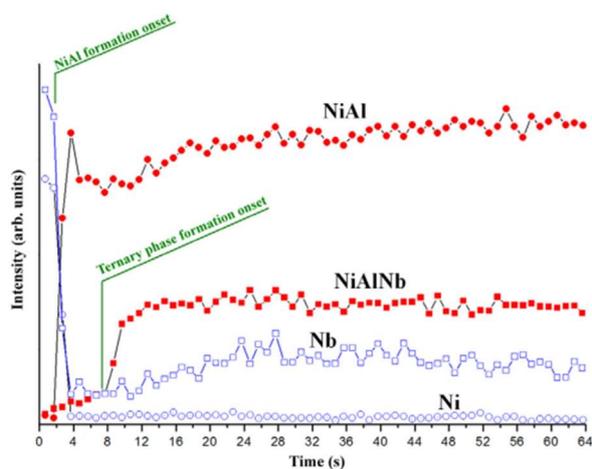


Рис. Кинетика фазобразования в процессе СВС.

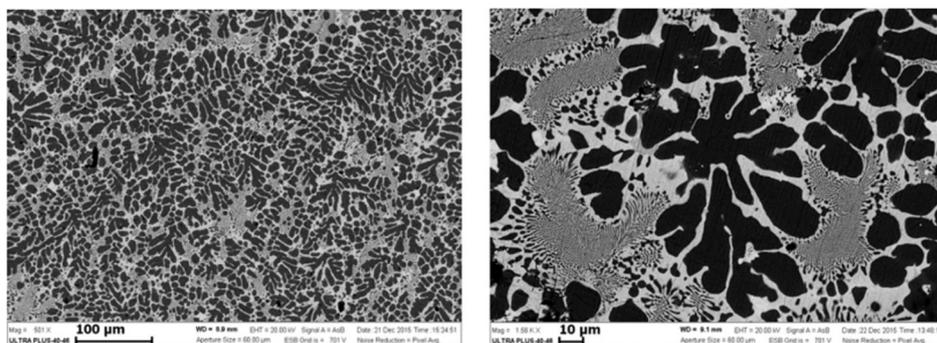


Рис. Микроструктура синтезированного продукта в системе 40Ni-40Al-20Nb (ат.%).

3.15. Методом электротеплового взрыва под давлением 96 МПа синтезирован композиционный материал на основе Ni-Al-C. В процессе электротеплового взрыва формируется расплав на основе Ni и Al, в котором происходит растворение углерода. Показано, что в процессе кристаллизации конечного продукта углерод, вследствие низкой растворимости в NiAl, располагается на поверхности интерметаллидных зерен NiAl в виде многослойных графитовых нанопленок толщиной 50÷80 нм, заполняя межзеренное пространство. Микротвердость синтезированного материала составляет 3084 МПа. Показано, что синтезированные сплавы имеют металлический характер проводимости, а удельное электросопротивление в измеренном диапазоне температур 300–1300 К монотонно возрастает для Ni-Al от 16 до 40 мкОм·см и для углеродсодержащего сплава Ni-Al-C — от 22 до 60 мкОм·см. При этом также наблюдается увеличение температурного коэффициента сопротивления (ТКС) от  $1,45 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для NiAl до  $1,77 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для сплава Ni-Al-C. Наклон кривых зависимости электросопротивления от температуры в исследованном интервале температур 300–1300 К остается постоянным и хорошо описывается линейной функцией.

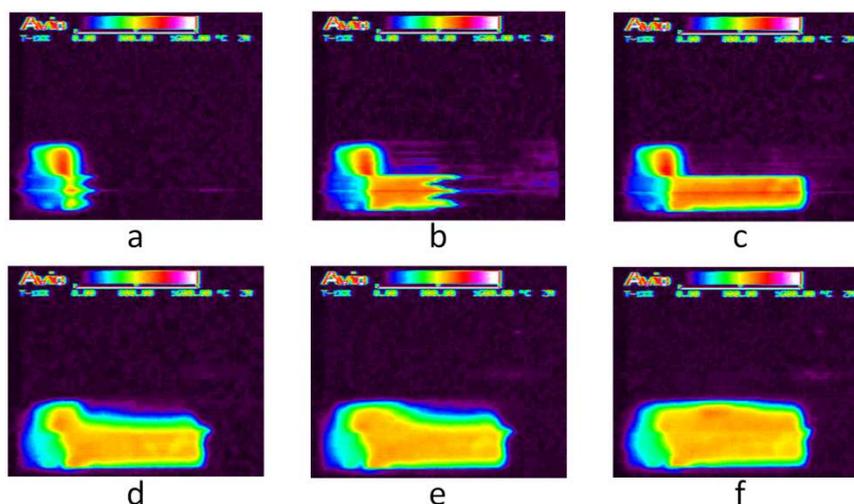
3.16. Исследованы особенности высокотемпературного взаимодействия углеродных волокон с расплавом Ni при воздействии короткого электрического импульса и формировании на поверхности никеля многослойного графитового покрытия. Насыщение никелевой капли углеродом достигается в результате диффузии при контакте с углеродными волокнами. Формирование на поверхности никеля многослойного графитового покрытия толщиной около 3 мкм происходит за счет сегрегации атомов углерода, растворенных в расплавленной капле никеля. В объеме капли Ni также присутствует до 20 ат. % C, который расположен в межзеренных прослойках и в виде включений метастабильного пересыщенного твердого раствора Ni(C).

3.17. Проведена высокотемпературная обработка порошковых смесей Ni-C, Al-C и Ni-Al-C (5 масс. % C (сажа)) до температуры плавления соответствующих металлов. Обнаружено, что частицы расплава коагулируют с образованием сферических частиц из Ni, Al и интерметаллида NiAl соответственно. Частицы Ni отличаются практически идеальной сферической формой и наличием многослойного покрытия из графита. Частицы NiAl имеют тонкое покрытие из графена (графита).

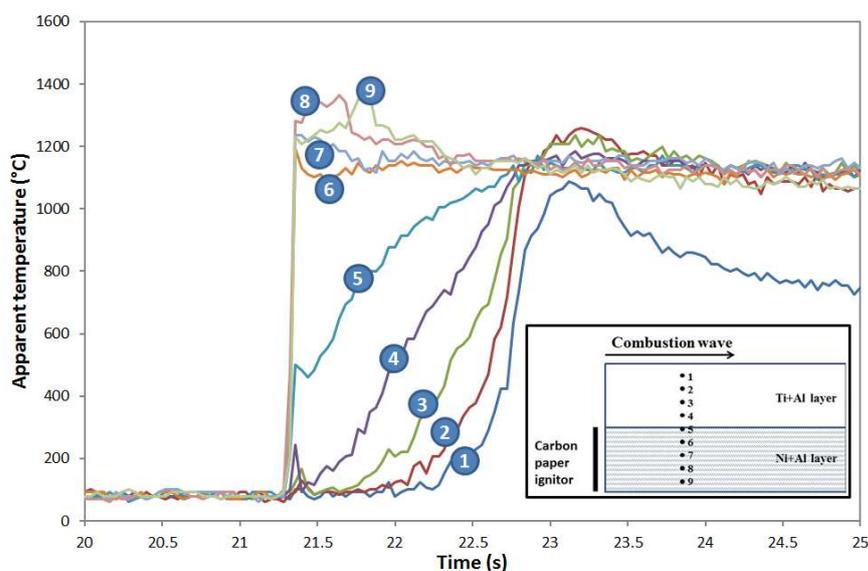
3.18. Впервые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен материал на основе твердого раствора  $(V\text{Cr})_2\text{AlC}$  с использованием реакционной смеси порошков оксидов ванадия(V) и хрома(III) с алюминием и углеродом (графитом). Полученный материал исследован методами рентгенофазового и микроструктурного анализов. Показано, что в продукте присутствуют также карбидные, интерметаллидные соединения ванадия и хрома. Наличие этих фаз связано, по-видимому, с неравновесностью процесса синтеза из-за малого времени “жизни” расплава, быстрым его остыванием и кристаллизацией. Синтезированный материал является электрическим проводником, демонстрирующим металлический характер проводимости во всем измеренном диапазоне изменения температуры 300–1300 К. Удельное электросопротивление композиционного материала на основе твердого раствора  $(\text{Cr},\text{V})_2\text{AlC}$  при комнатной температуре составляет  $1.14 \text{ мкОм} \times \text{м}$ , что выше удельного электросопротивления материалов на основе MAX-фаз  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  и  $\text{V}_2\text{AlC}$ . Микротвердость синтезированного материала равна 6.9 ГПа.

3.19. Изучено соединение интерметаллидов NiAl и TiAl посредством реакции СВС двухслойных образцов Ni+Al и Ti+Al. Экспериментальные результаты показывают, что слабо экзотермический синтез TiAl запускается теплом, выделяемым

воспламенителем и слоем NiAl, что приводит к сложной структуре фронта реакции. Интерметаллические слои NiAl и TiAl были образованы путем взаимной диффузии никеля, титана с алюминием. Анализы SEM, EDX и XRD показывают границу раздела между двумя слоями с градиентами Ni и Ti, что свидетельствует о хорошем взаимопроникновении элементов и, таким образом, позволяет получить градуированный материал, который должен обеспечивать хорошие механические свойства границы раздела.



Когда мы анализируем поведение в верхней части слоя TiAl, скорость реакции (которая представляет собой наклон каждой кривой) изменяется в два последовательных этапа: сначала происходит медленная эволюция положения фронта реакции, типичная для распространения горизонтального фронта TiAl, затем более резкая, когда вертикально распространяющийся фронт достигает анализируемой линии. В среднем, учитывая временную задержку различных кривых начального слоя, скорость распространения оценивается примерно в 1,7 см/с, но локальная, горизонтальная, кажущаяся скорость, из-за сложной природы фронта реакции, может достигать 38 см /с, поскольку наклон кривых может быть больше в TiAl, чем тот, который наблюдается в NiAl.



3.20. Изучено структурообразование продуктов горения в системе Ti–Al при взаимодействии с углеродными волокнами в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Продукты горения исследованы методами

сканирующей электронной микроскопии с локальным рентгеноспектральным анализом с использованием энерго-дисперсионного детектора и рентгенофазового анализа. Результаты исследования показывают, что на поверхности графитовых волокон формируется тонкий слой карбидной фазы TiC (~200–300 нм), покрытый слоем наноламинатных зерен МАХ-фазы Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. Результаты работы могут быть полезны при создании композиционных материалов на основе алюминидов титана с углеродными волокнами, покрытыми карбидом титана.

3.21. Впервые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получен легкий интерметаллидный сплав в системе Ti-Al-Si с химическим составом (масс. %): 37Ti-50Al-13Si, 74,1Ti-6,3Al-19,6Si и 41,53Ti-16,71Al-41,76Si. По проведенным СВС экспериментам из состава исходной смеси состава 74,1 масс. % Ti, 6,3 масс. % Al и 19,6 масс. % Si был получен однофазный продукт состава Ti<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>.75Si<sub>2.25</sub>. Прочность на сжатие синтезируемого материала составила 19 МПа со средним значением микротвердости HV<sub>μ</sub> 10690 МПа. Пористость данного материала составила 41,5%, а его гидростатическая плотность 2,3 г/см<sup>3</sup>.

3.22. Создан экспериментальный стенд и проведено исследование поведения электросопротивления порошковых материалов в процессе непрерывного нагружения (порошки Al (АСД-1), Ti (ПТК), Hf (ГФМ-1) и их смеси, а также порошки TaC, HfC, полученные методом СВС). Увеличение механического давления до 80 МПа вызывает снижение электрического сопротивления исследуемых порошков. Анализ данных измерения электрического сопротивления порошковых смесей позволяет выбирать оптимальные характеристики консолидации электрическим током в зависимости от начального давления для использования при высоковольтной электроимпульсной консолидации порошковых материалов методами искрового плазменного спекания и электротеплового взрыва.

3.23. Изучено горение механоактивированных смесей состава 2Co—Ti—Al и Co—2Ti—Al и синтезированы сплавы на их основе в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Проведены микроструктурные, рентгенографические и дифференциально-термические исследования. Методом механоактивации впервые получен сплав на основе фазы Гейслера Co<sub>2</sub>TiAl. Экспериментально подобраны условия механоактивации реакционной порошковой смеси для формирования однофазного материала. Исследованы фазовый состав, микроструктурные особенности синтезированного продукта, включая температурную зависимость электросопротивления и магнитные свойства. Удельное сопротивление при комнатной температуре T = 300 К составило 0,3 мкОм·м. Характер поведения кривой электросопротивления указывает на металлический тип проводимости, при котором сопротивление растет с увеличением температуры. В интервале 770-790 К на температурной зависимости электросопротивления наблюдалось значительное (более, чем в два раза) изменение ТКС (температурного коэффициента сопротивления), составляющего 0,0042 К<sup>-1</sup> по сравнению с 0,002 К<sup>-1</sup> в интервале от комнатной температуры до 1000 К. Синтезированный сплав обладает слабой ферромагнитностью, значение остаточной намагнитченности σ<sub>s</sub> при комнатной температуре T = 300 К составляет 0,0069 А·м<sup>2</sup>/кг. Величина коэрцитивной силы (значение напряжённости магнитного поля, необходимое для полного размагничивания исследуемого сплава) составляет H<sub>c</sub> = 196 А/м.

3.24. Создана измерительная ячейка и апробирована методика по измерению диэлектрической проницаемости (ε) и тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) непроводящих керамических материалов (оксидная и нитридная керамика), Рис.4.

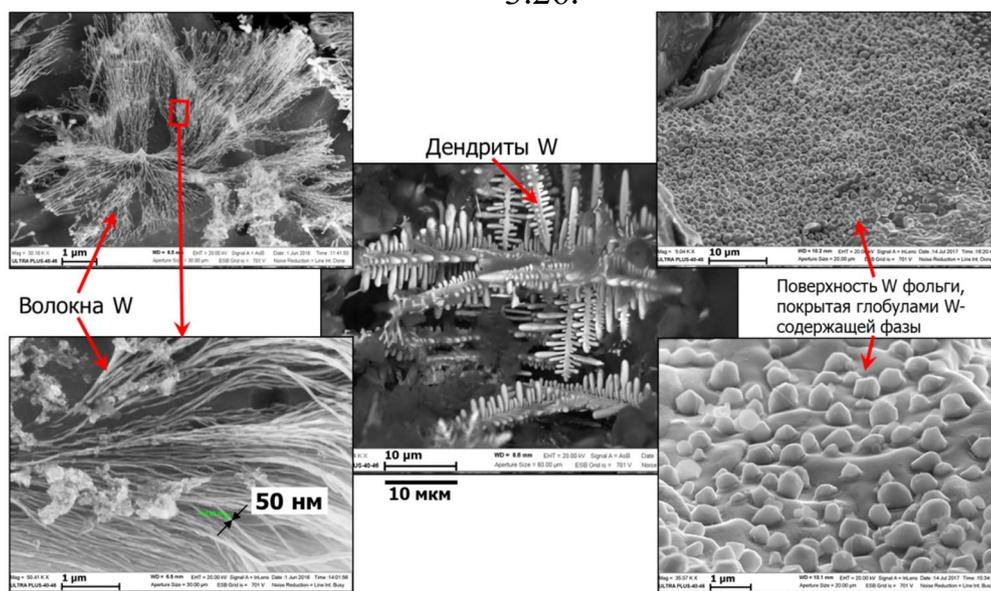


Рис.4. Измерительная ячейка для измерения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) непроводящих керамических материалов.

Проведены измерения следующих материалов: СВС-керамики (90 вес. % BN + 10 вес. %  $\text{ZrO}_2$ ) и технического гетинакса (электроизоляционный слоистый прессованный материал, имеющий бумажную основу, пропитанную фенольной или эпоксидной смолой). Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) СВС-керамики (90 вес. % BN + 10 вес. %  $\text{ZrO}_2$ ), полученные при частоте  $10^3$  Гц и  $20^\circ\text{C}$  составляет 4,02, а тангенс угла диэлектрических потерь - 0,025. Диэлектрическая проницаемость гетинакса составляет 3,75, а тангенс угла диэлектрических потерь - 0,1. Полученные результаты находятся в соответствии с литературными данными.

3.25. Показано, что композитные материалы (сплавы), полученные методом СВС из реакционных смесей составов  $(\text{Ni}+\text{Al}) + 1\div 5$  ат. % W, состоят из дендритов и зёрен интерметаллида NiAl и псевдобинарной эвтектики NiAl-W, которая содержит разветвлённые нановолокна W толщиной  $25\div 100$  нм.

### 3.26.



Выявлены и выделены структурные составляющие (пучки наноразмерных волокон и дендритов) из композитных материалов на основе системы Ni-Al-W с помощью метода селективного химического травления в смеси  $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$ . Продемонстрирована возможность получения наноразмерных нитей и волокон тугоплавких металлов (W, Mo) сочетанием методов СВС и химического травления, которые могут быть использованы при создании компонентов современных высокотехнологичных устройств.

3.27. Выделены структурные составляющие на основе Мо в виде разветвлённых пучков нитей толщиной отдельной нити около 100 нм и длиной до 300 мкм с применением метода селективного химического травления в смеси  $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$  образцов содержащих псевдобинарную эвтектику NiAl-Мо в переходной зоне между Мо подложкой и NiAl наплавкой.

