

საგრანტო პროექტი # 061-13

ახალი ტიპის კომპოზიციური საჯავშნე მასალის მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება

საგრანტო პროექტის ფინალური ანგარიში

პროექტის ხელმძღვანელი
ნიკოლოზ ჯალაბაძე

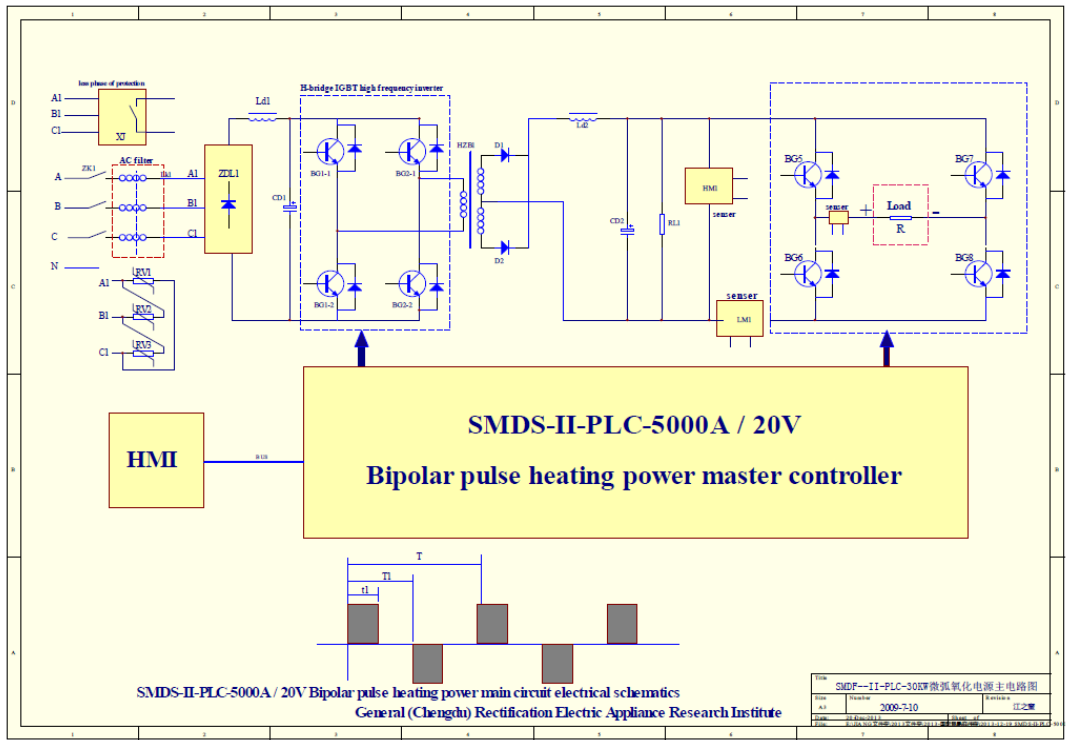
ამოცანა 1. მაღალი სიმძლავრის კვების ბლოკის მართვის მოდულის შესყიდვა და მისი მონტაჟი ნაპერწკალურ პლაზმური შეცხოვის/სინთეზის (SPS) დანადგარზე.

ამოცანა 2. მცირევოლტრამიანი TiC-Ni-Mo-W და უვოლტრამო TiC-Fe-Ni ტიპის სალი შენადნობების და TiC, TiB₂-B₄C და TiC-TiN კარბიდული მასალების ნანოკრისტალური ფხვნილებისა და მასიური ნიმუშების მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება.

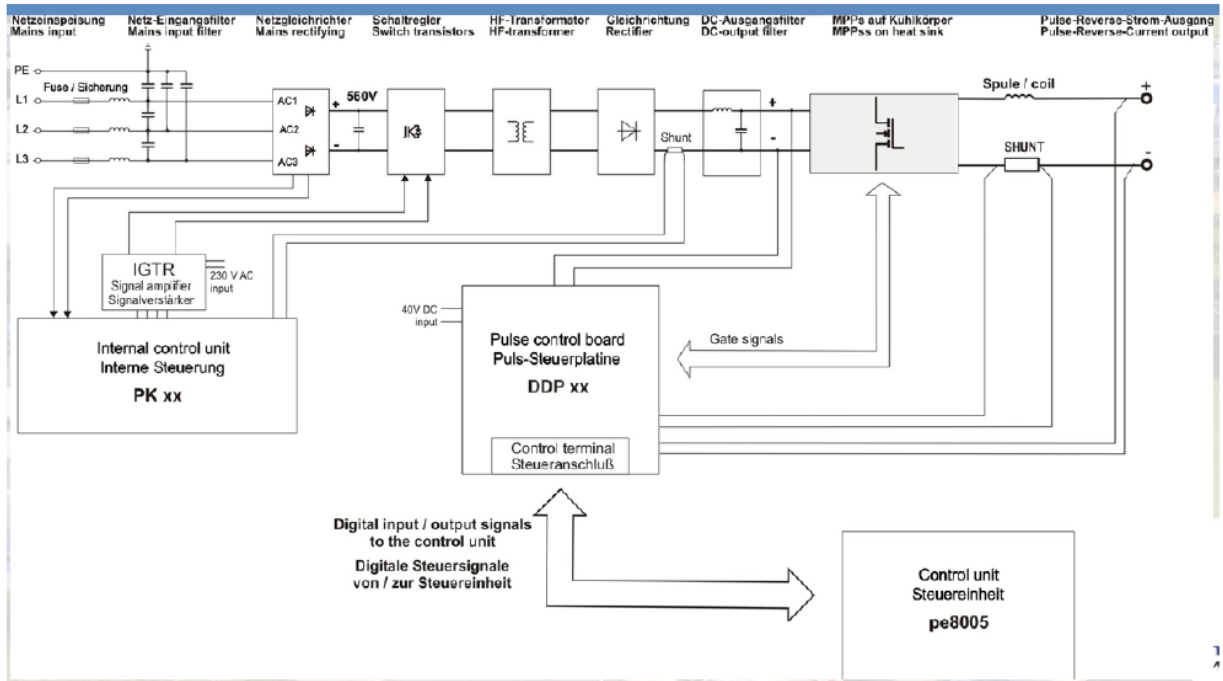
ამოცანა 3. სამეცნიერო სტატიების მომზადება. პროექტის ფინალური ანგარიშის მომზადება

**მაღალი სიმძლავრის კვების ბლოკის მართვის მოდულის შესყიდვა და მისი მონტაჟი
ნაპერწკალურ პლაზმური შეცხოვის/სინთეზის (SPS) დანადგარზე.**

საჯავშნე კომპოზიციური მასალების მიღების ტექნოლოგიურ ციკლში ერთერთი საკვანძო ნაწილია ნაპერწკალურ პლაზმური სინთეზის (ნპს) მოწყობილობა. ჩვენს მიერ სტრუქტურულ კვლევათა რესპუბლიკურ ცენტრში შექმნილი ნპს დანადგარის საბაზრო ფასი 300 000 აშშ დოლარის შესაბამისია. უცხოური კომპანიების ამავე ტიპის მოწყობილობები მხოლოდ დიზაინით არიან უკეთესნი. ხოლო იმ მოწყობილობების ფასი რომლებიც აღჭურვილნი არიან ავტომატური მართვით 500 000 აშშ დოლარი და მეტია. ნპს მოწყობილობის ერთერთ ძირითად ნაწილს კვების ბლოკი წარმოადგენს. პროექტის ერთერთ მნიშვნელოვან მიზანს ნანოკრისტალური კომპოზიციური მასალების ფხვნილიდან მასიური ნამზადების მისაღები ნპს მეთოდზე დაფუძნებული მოწყობილობის ფუნქციური გაუმჯობესებაა და მისი საშუალებით მაღალეფექტური კომპოზიციური საჯავშნე მასალების მიღებაა ასევე ნანოკრისტალური სტრუქტურული მდგომარეობით. ნპს მოწყობილობის ფუნქციური გაუმჯობესება განხორციელდება მასში დაბალი სიმძლავრის მუდმივი იმპულსური დენის ბლოკის ნაცვლად, მაღალი სიმძლავრის ცვლადი (პირდაპირი და უკუ) იმპულსური დენის ბლოკის გამოყენებით. ამ ბლოკის გამოყენებით ჩვენს მიერ შექმნილი ნპს მოწყობილობა თავისი ფუნქციონალურობით გარდაიქმნება ისეთ მოწყობილობად რომელსაც მსოფლიო ბაზარზე ანალოგი არ ეყოლება. თუმცა უნდა აღინიშნოს, რომ ასეთი კვების ბლოკები გამოყენებულია ქიმიურ მრეწველობაში გალვანური დანაფარებისა და ნამზადდთა ზედაპირების ანოდიზირებისათვის. მრავალი კვლევებისა და სამრეწველო პრაქტიკით დამტკიცებულად მიიღება იპულსური დენებისა და რევერსული იმპულსური დენების გამოყენების უპირატესობა მუდმივ დენის გამოყენებასთან შედარებით, მაღალი ადგეზიურობის მქონე მტკიცე გალვანური დანაფარების მისაღებად. აღსანიშნავია ასევე, რომ აღნიშნული კვების ბლოკებიც საკმაოდ დიდი ფასით ხასიათდება. ჩვენს მიერ ჩატარებული იქნა კვების ბლოკების მსოფლიო ბაზრის მარკეტინგი, რამაც წარმოდგენა შეგვიქმნა კვების ბლოკების ფასებზე და მის კონსტრუქციულ თავისებურებებზე. ქვემოთ მოყვანილია რამოდენიმე წამყვანი კომპანიის მიერ წარმოებული კვების ბლოკების დიაგრამები. ჩინური კომანია General (Chengchu) Rectification Electric Application Research Institute კვების ბლოკის ფასი 95 000 აშშ დოლარია. იგი იძლევა 20 ვოლტისა და 5 000 ამპერის მუდმივ და იმპულსურ დენს, როგორც პირდაპირს ასევე უკუს. დენის 10 000 ამპერამდე გაზრდის შემთხვევაში ფასი ორმაგდება და 180 000 აშშ დოლარს შეადგენს. ანალოგიური ფასი შემოგვთავაზა გერმანულმა კომპანიამ Plating Electronic 100 000 აშშ დოლარი, თუმცა მაქსიმალური დენი რომლის მოცემაც ამ დანადგარს შეუძლია 20 ვოლტის შემთხვევაში 5 088 ამპერი არის. ქვემოთ მოყვანილია სხვადასხვა კომპანიების მიერ წარმოებული კვების ბლოკების სქემატური სახეები.

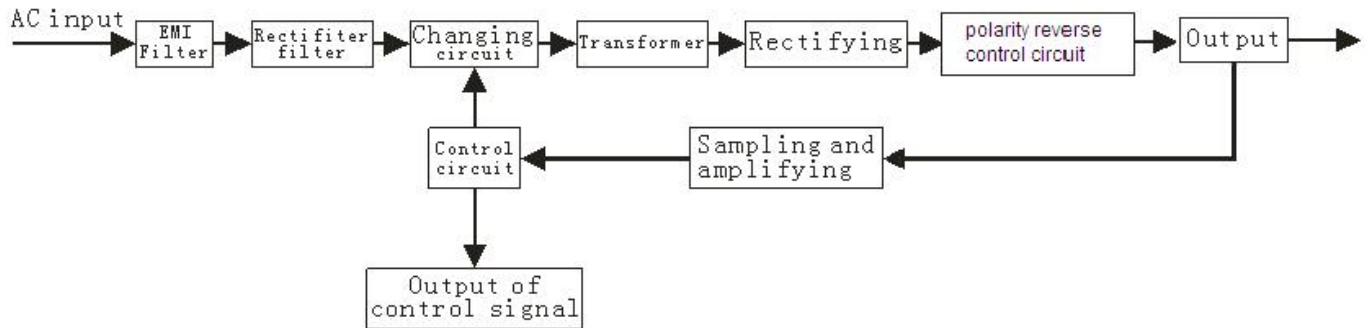


სურ.1. General (Chengchu) Rectification Electric Application Research Institute (China) კომპანიის კვების ბლოკის სქემა



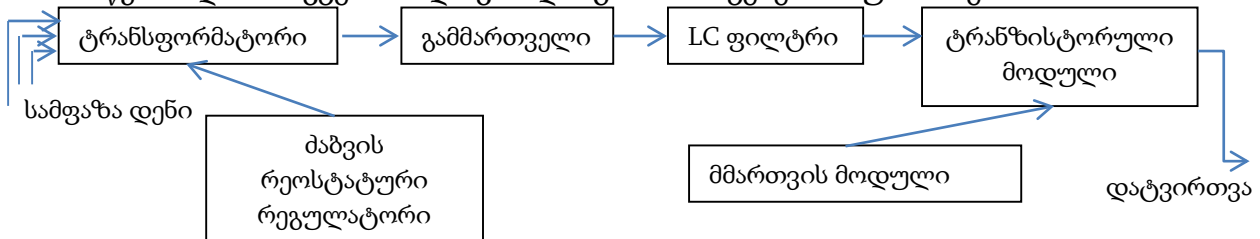
სურ.2. Plating Electronic (Germany) კომპანიის კვების ბლოკის სქემა

შედარებით დაბალი ფასი შემოგვთავაზა მეორე ჩინურმა კომპანიამ Foshan Jiechuang Technology 75 000 აშშ დოლარი, რომლის კვების ბლოკის დიაგრამაც ქვემოთაა მოყვანილი (სურ.3). მონაცემები კვების ბლოკისა 24 ვ და 5 000 ამპერია. ჩვენდა გასაკვირად კომპანია მზადაა შემოგვთავაზოს კვების ბლოკი გაორმაგებული დენის ძალით, 10 000 ამპერი, ფასის არამნიშვნელოვანი ზრდით. ამჟამად მიმდინარებს ამ კომპანიასთან დისკუსია, რომ დავრწმუნდეთ მის შესაძლებლობებში, ნამდვილად შესწევს თუ არა მას უნარი დაამზადოს კვების ბლოკი ასეთი მონაცემებით. ამერიკული კომპანიების America Plating Power, Dynatronix და AMETEK მიერ შემოთავაზებული კვების ბლოკები საკმაოდ მაღალი ფასებით ხასიათდებიან.



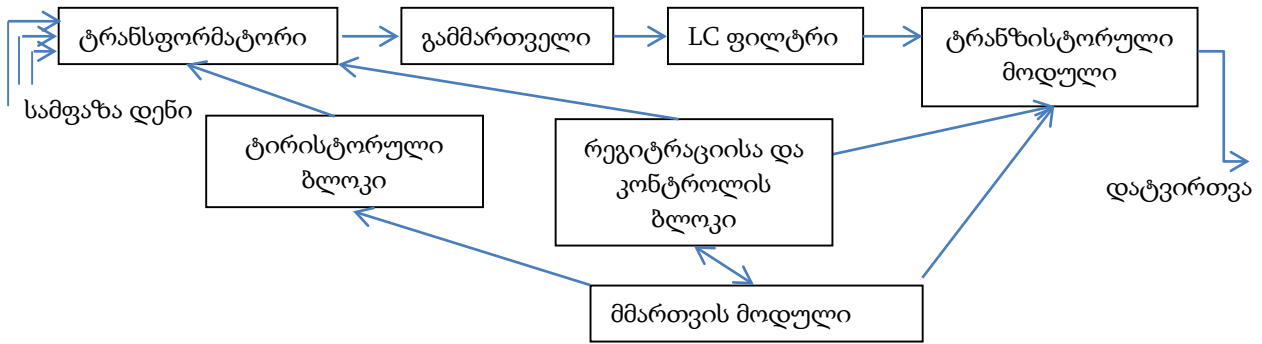
სურ.3. Foshan Jiechuang Technology (China) კომპანიის კვების ბლოკის სქემა

როგორც ზემოთ ჩატარებული ანალიზიდან ჩანს, იმპულსური დენის ბლოკები საკმაოდ ძვირი მოწყობილობებია. ყველა ამ ბლოკებში გამოყენებულია მაღალი სიხშირის იმპულსური ტრანსფორმატორები. ეს კი ტრანსფორმატორის წონასა და ზომებს საკმაოდ ამცირებს. მაღალი იმპულსური დენის მისაღებად კი საჭიროა ველიანი ტრანსისტორული მოდულის გამოყენება ტრანსფორმატორის მაღალ მხარეს. ტრანზისტორული მოდულის სამუშაოდ კი მუდმივი დენია საჭირო, ამიტომაც დასაწყისშივე ხდება სამფაზა ცვლადი დენის გამართვა ერთფაზა მუდმივ დენად. ტრანსფორმატორის დაბალ მხარეს ასევე საჭიროა დენის გამართვა მუდმივ დენად, ხოლო შემდეგ კი ამ მუდმივი დენიდან იმპულსური დენის მიღება ასევე ველიანი ტრანზისტორული მოდულების გამოყენებით. ცხადია ველიანი ტრანზისტორული მოდულები გათვლილი უნდა იყოს შესაბამის დენებზე. ტრანზისტორული მოდულების მუშაობას სჭირდება მაკონტროლებელი და მართვის სისტემები. ჩვენი ნძს მოწყობილობის კვების ბლოკის დიაგრამა ნაჩვენებია სურ.4-ზე.



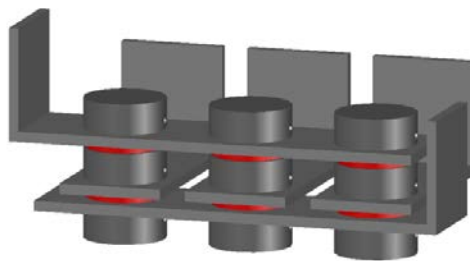
სურ.4. ნძს მოწყობილობის კვების ბლოკის დიაგრამა

ჩვენს მოწყობილობაში გამოყენებულია ჩვეულებრივი ტიპის დამადაბლებელი ტრანსფორმატორი. ძაბვის რეგულირებისათვის გამოყენებული იყო რეოსტატური რეგულატორი. მუშაობის დროს იგი ხშირად ხურდებოდა და არ იძლეოდა მაღალ რეჟიმებზე ნორმალური მუშაობის საშუალებას. ამის გამო პროექტის სახსრებით შეძენილი იქნა მართვის მოდული, რომელიც შესდგება ტირისტორული ბლოკისაგან, რეგისტრაციისა და კონტროლის ბლოკისაგან და ტრანზისტორული მართვის ბლოკისაგან. სურ.5-ზე ნაჩვენებია მართვის მოდულის დამონტაჟების შემდეგ კვების ბლოკის დიაგრამა.

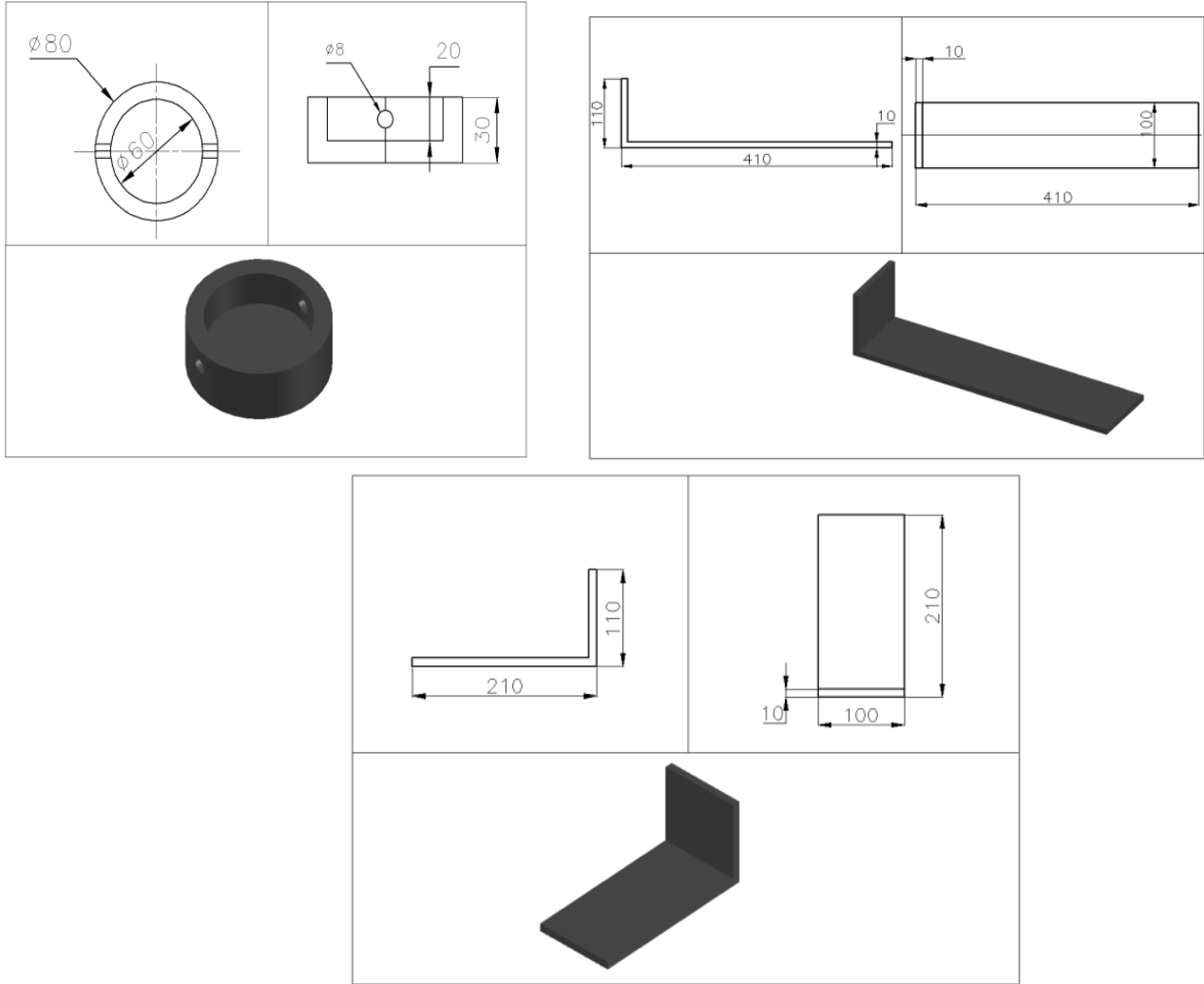


სურ.5. მართვის მოდულის დამონტაჟების შემდეგ კვების ბლოკის დიაგრამა.

ჩატარებულმა ტესტირებამ გვიჩვენა მართვის მოდულის გამართული მუშაობა. მაღლი მახასიათებლების მისაღებად საჭირო იყო ახალი მართვის მოდულის დამონტაჟება და კვების ბლოკში შემავალი სხვა ნაწილების მახასიათებლების გაზრდაც. მაგალითად გამმართველი 3 000 ამპერის ტოლი დენის ნაცვლად უნდა იძლეოდეს 10 000 ამპერი დენის მიღებას. ამიტომაც მოხდა გამმართველში შემავალი დიოდების შეცვლა მაღალ ამპერაჟიანი დიოდებით. გამოყენებული იქნება ZP12000 ტიპის ექვსი ცალი დიოდები, გათვლილი 12 000 ამპერ სამუშაო დენზე. დიოდები საჭიროებენ წყლით გაცივებას, ამიტომ შევიმუშავეთ შესაბამისი კონსტრუქცია და დამზადდა შესაბამისი დეტალები. კონსტრუქციის ზოგადი სქემა და შემადგენელი დეტალების ნახაზები მოცემულია სურ.6. და სურ.7-ზე.



სურ.6. სამფაზა დენის გამმართველი ბლოკი

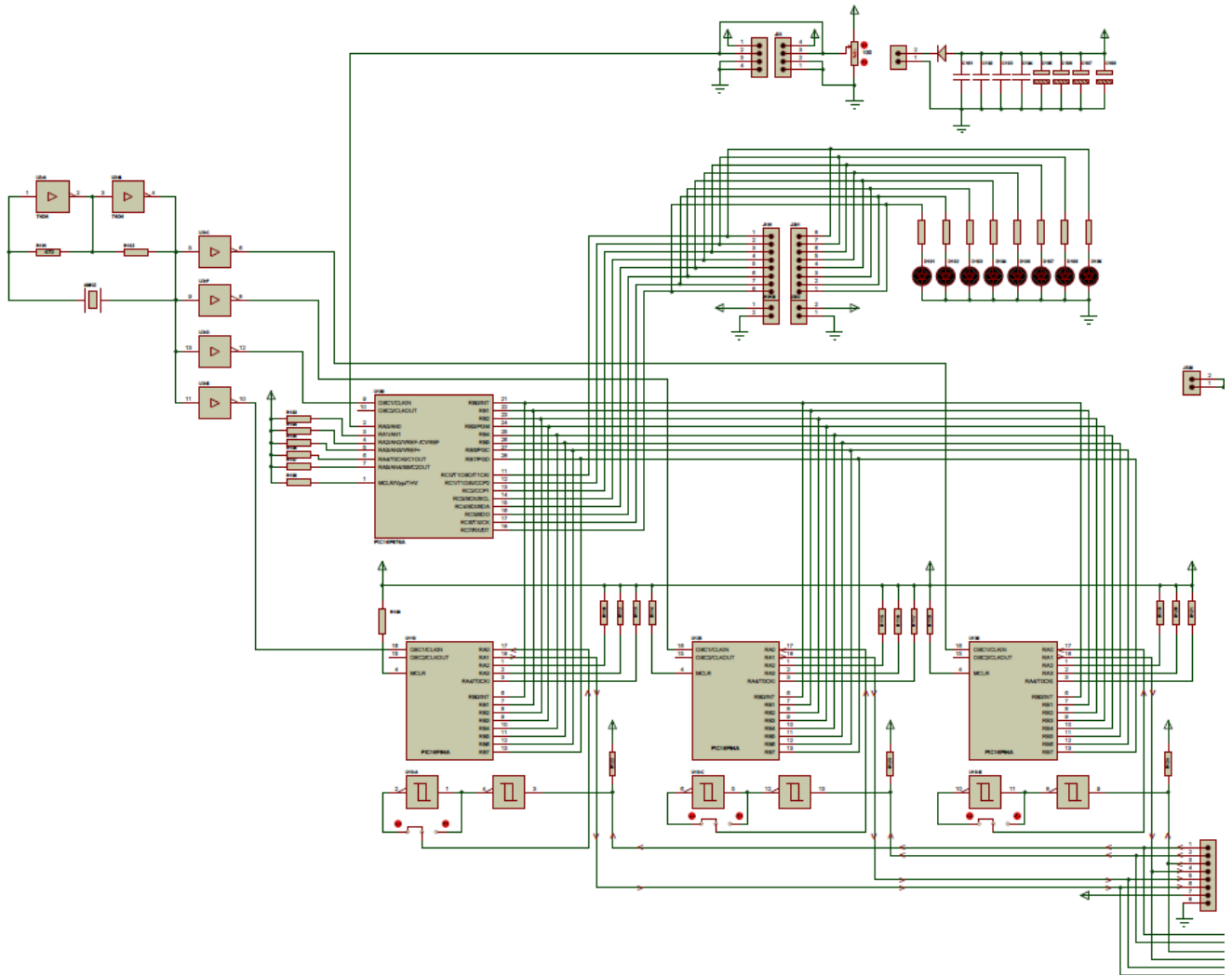


სურ.7. სამფაზა დენის გამმართველი ბლოკის კონსტრუქციული ნახაზები

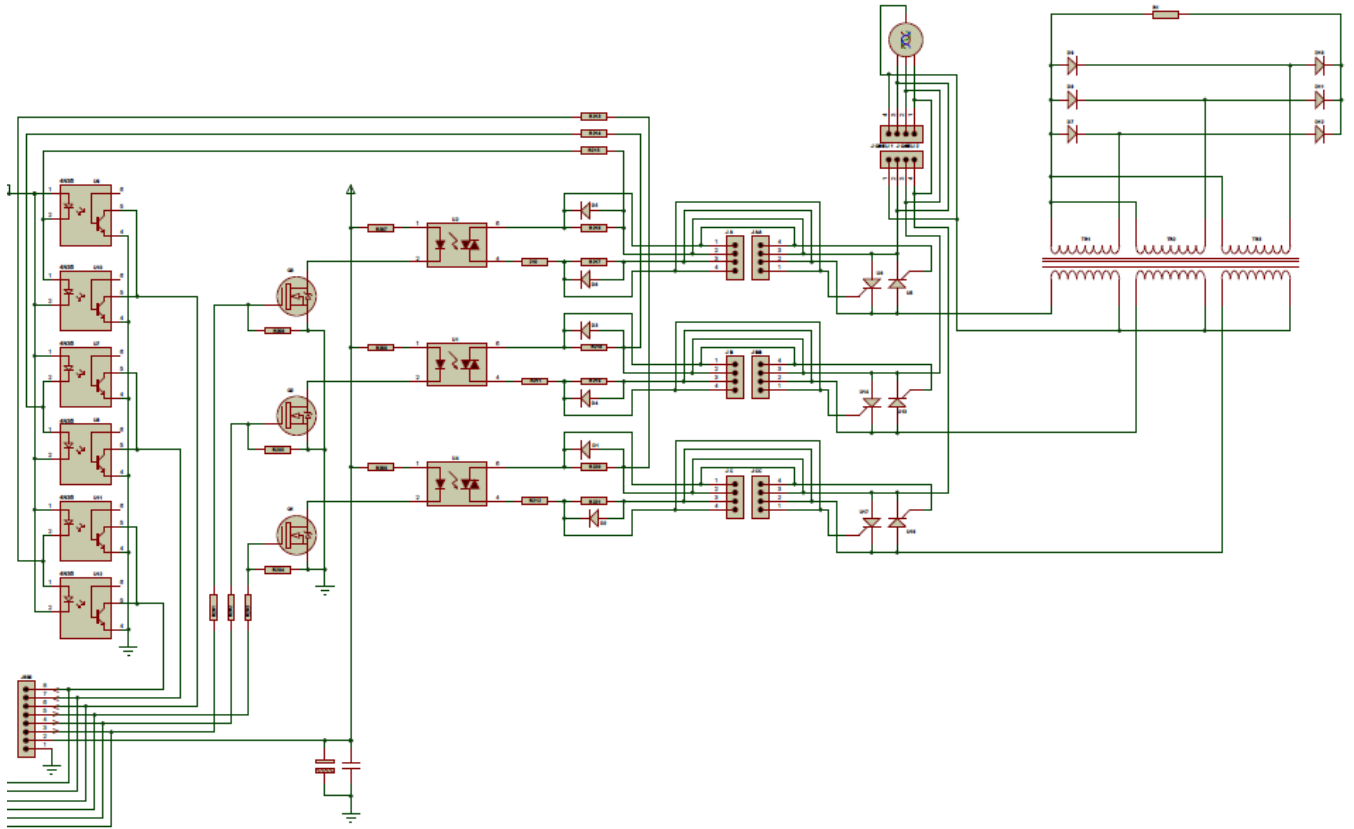
მართვის მოდულის ტირისტორების მართვის ელექტრონული სქემა ორი ნაწილისაგან შესდგება და მათი სახეები მოცემულია სურ.8 და სურ9-ზე.

ასევე მოხდა არსებული ველიანი ტრანზისტორული მოდულის შეცვლა. იგი 100 ცალი ველიანი ტრანზისტორისგან შესდგებოდა და მხოლოდ 3 000 ამპერ იმპულსურ დენზე იყო გათვლილი. ახალი SK300MB075 ტიპის ველიანი ტრანზისტორული მოდულების გამოყენებით კი შესაძლებელი იქნება 10 000 ამპერი იმპულსური დენის მიღება. მათი რაოდენობა 48 ცალს შეადგენს. ასევე უნდა აღინიშნოს, რომ გამიზნული გვექონდა ძაბვის ტირისტორული რეგულატორის ველიანი ტრანზისტორული მართვის მოდულით შეცვლა. ასეთ შემთხვევაში ჩვენი მოწყობილობის კვების ბლოკის დიაგრამას ექნებოდა სურ.10-ზე მოყვანილი სახე და ასეთი ცვლილება

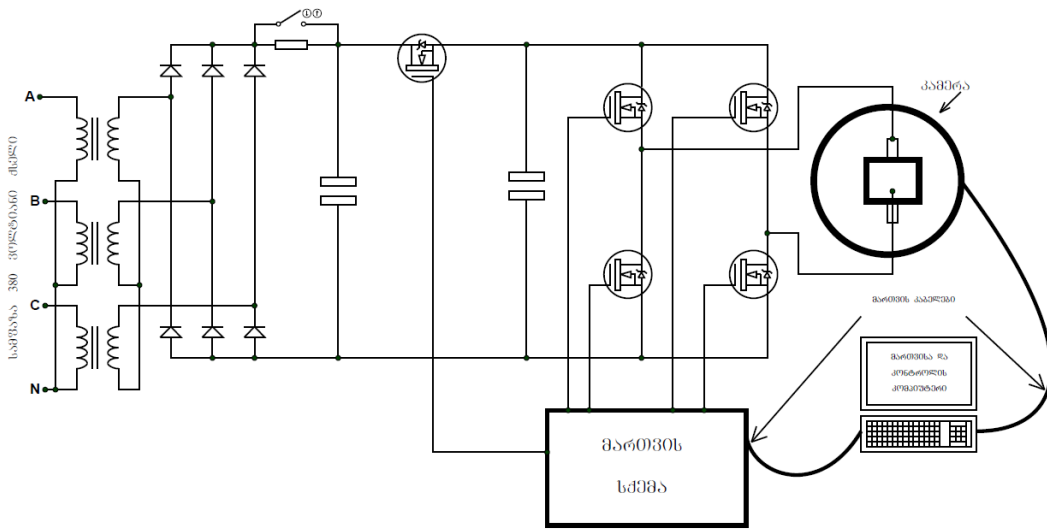
კვების ბლოკის მუშაობას უფრო სტაბილურს გახდიდა. შესაბამისად შესაძლებლობა იქნებოდა მთლიანად ნაკლებ მოწყობილობის უფრო გამართულად მუშაობა და სხვადასხვა რეჟიმების გამოყენებით მიგვეღწია კიდევ უფრო მაღალი მახასიათებლების მქონე კომპოზიციური მასალების მიღება. სამწუხაროდ ფინანსური წყაროს ვერ მოძიების გამო ასეთი ტიპის ელექტრონული და კონსტრუქციული ცვლილება კვების ბლოკის პროექტის ფარგლებში ვერ განხორციელდა, თუმცა იგი პროექტით გათვალისწინებული არ ყოფილა.



სურ. 8. მარტვის მოდულის მარტვის ბლოკთან არსებული ნაწილის ელექტრონული სქემა

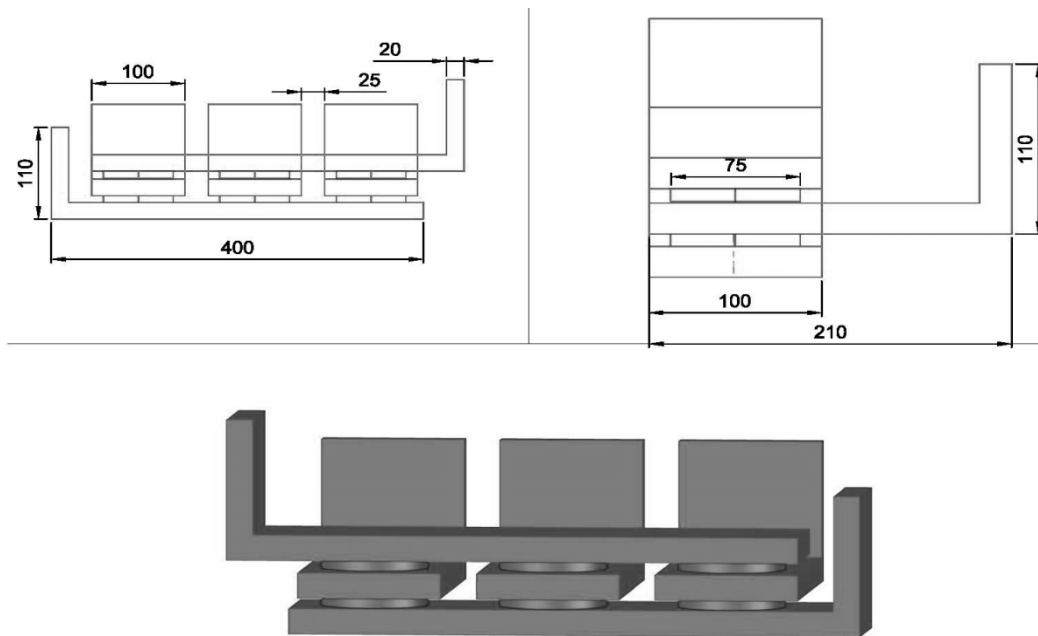


სურ.9. მართვის მოდულის ტირისტორების ბლოკთან არსებული ნაწილის ელექტრონული სქემა



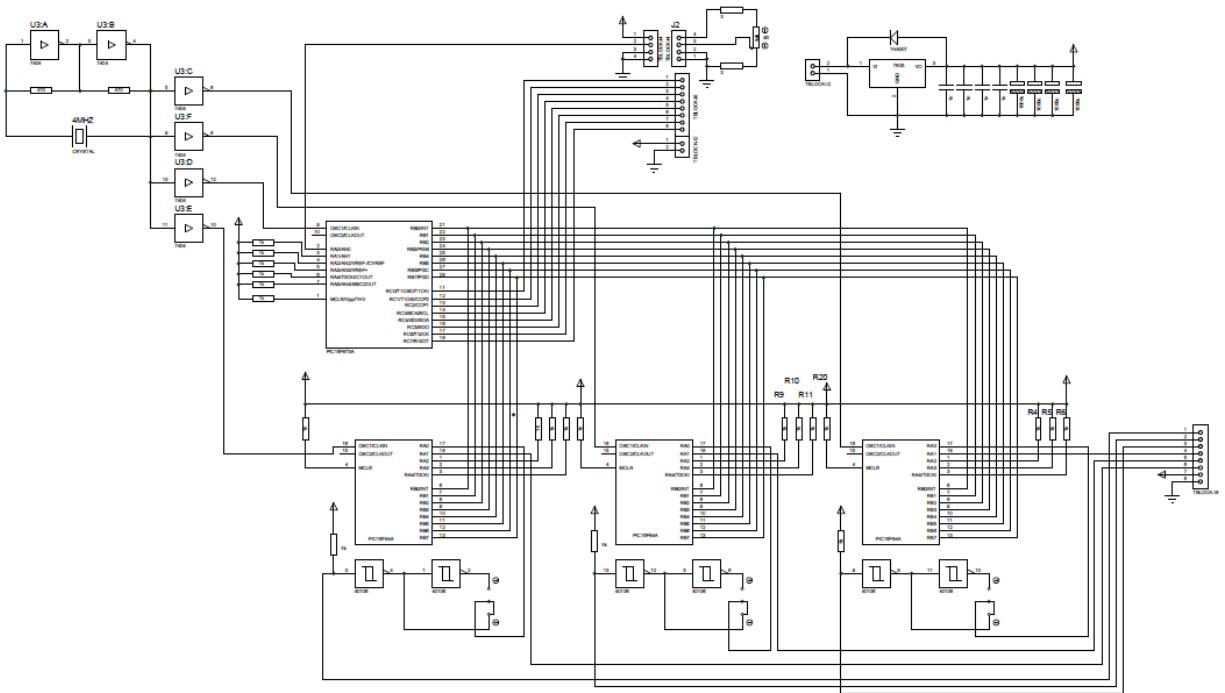
სურ.10. ახალი ტიპის კვების ბლოკის სქემატური სახე

ჩატარებული ლიტერატურული კვლევების ანალიზიდან ნათლად გამოჩნდა, რომ მაღალი სიმძლავრის იმპულსური დენის ბლოკები საკმაოდ ძვირი მოწყობილობებია. იმის გამო, რომ ამ ბლოკებში გამოყენებულია მაღალი სიხშირის იმპულსური ტრანსფორმატორები, მოწყობილობის მთლიანი წონა და ზომები საკმაოდ მცირეა. ჩვენს ცენტრში შექმნილი ნაპერწკალურ პლახმური სინთეზის მოწყობილობა აღჭურვილია დაბალი სიხშირის, ჩვეულებრივი ტიპის, დამადაბლებელი ტრანსფორმატორით, ამიტომ ცხადია საჭირო იყო მართვის მოდულის მასთან მისადაგება. პროექტის სახსრებით შექმნილი მართვის მოდულის გამოყენებისას, ძაბვის რეგულირება ხდება სამფაზა ტირისტორული ბლოკის საშუალებით, რომელიც ტრანსფორმატორის მაღალ მხარესაა გამოყენებული. მუდმივი დენის მიღება კი ხდება ასევე სამფაზა გამმართველის საშუალებით. მაღალი იმპულსური დენის მისაღებად გამოყენებულია SK300MB075 ტიპის ველიანი ტრაზისტორული მოდული. იგი ტრანსფორმატორის დაბალ მხარესაა მოთავსებული გამმართველის შემდეგ. ჩატარებულმა ტესტირებამ გვიჩვენა, რომ მართვის მოდული გამართულად მუშაობს, თუმცა მაღალი მახასიათებლების მისაღებად საჭირო იყო კვების ბლოკში შემავალი სხვა ნაწილების კონსტრუქციული კორექტირება. შეიცვალა კონსტრუქცია გამმართველი ბლოკისა, რის შედეგადაც ბლოკი უფრო კომპაქტური გახდა და მასში შემავალი ZP12000 ტიპის დიოდების გაციების ხარისხიც მნიშვნელოვნად გაიზარდა. კონსტრუქციის ზოგადი სქემა და შემადგენელი დეტალების ნახაზები მოცემულია სურ.11-ზე.



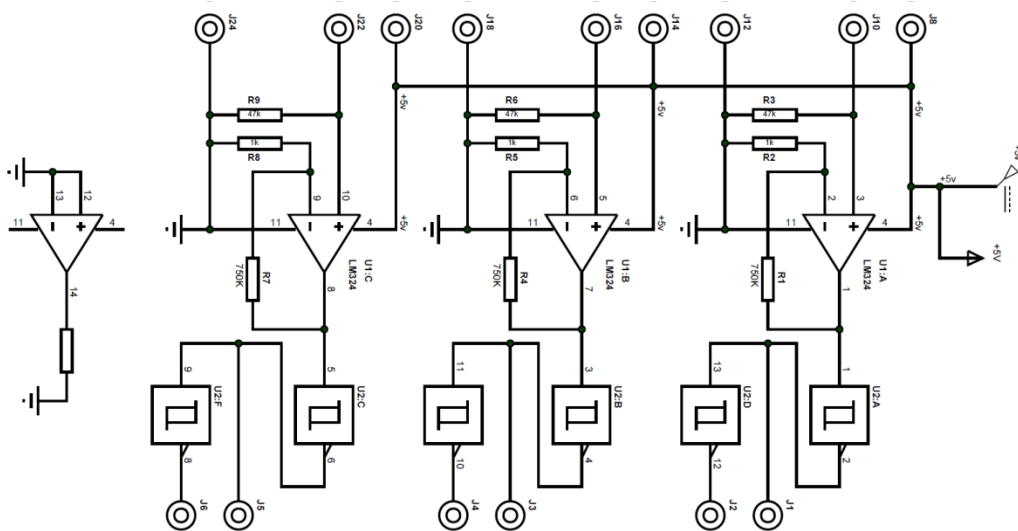
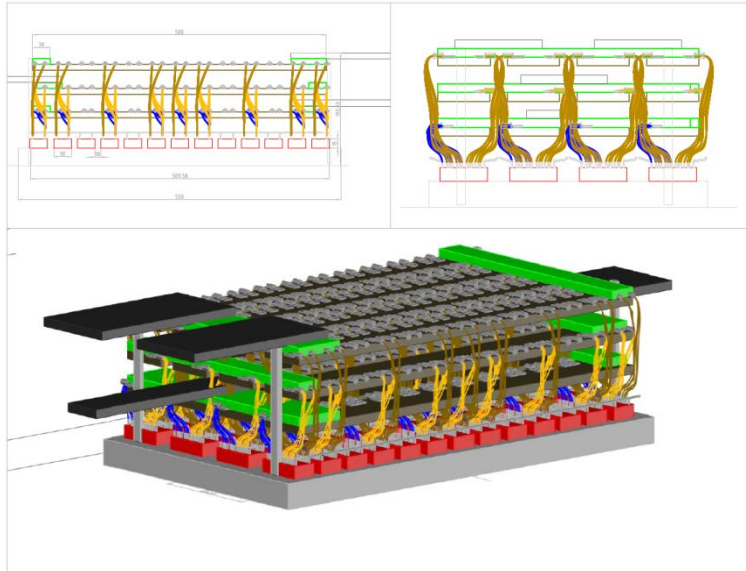
სურ.11. ZP12000 ტიპის დიოდების გამოყენებით აგებული სამფაზა ცვლადი დენის გამმართველი გაციების სისტემით

კორექტირება განხორციელდა ასევე ტირისტორების მართვის ბლოკისაც. როგორც ცნობილია ტირისტორული რეგულირება ძაბვისა წარმოებს ტირისტორების ჩართვა-გამორთვის საშუალებით. მათი ჩართვა-გამორთვა უნდა ხორციელდებოდეს ცვლადი დენის სამივე ფაზის სინუსოიდის ზუტად განსაზღვრულ წერტილებში. ცხადია ვინაიდან ფაზები ერთმანეთის მიმართ ზუსტად 120° არიან დაძრული, ასეთივე დაძვრა უნდა იყოს სამივე ფაზის შესაბამისი ტირისტორების ჩართვა-გამორთვაში. წინა ელექტრონულ მართვის სქემაში ათვლის წერტილად აიღებოდა ძაბვის ნულზე გადასვლის მომენტი. აღმოჩნდა, რომ ფაზებში ძაბვის ნულზე გადასვლის მომენტი მართალია მცირედ, მაგრამ მაინც განსხვავებული იყო, მიუხედავად იმისა, რომ გაწონასწორებისათვის გამოყენებული იყო კონდესატორებისა და წინაღობების შესაბამისი სისტემა. ამის გამო ეს განსხვავება ასიმეტრიას იწვევდა ძალოვანი ტრანსფორმატორის გრაგნილებში და აფერხებდა მის ნორმალურ მუშაობას. გადაწყდა, რომ ათვლის წერტილად აღებულიყო არა ძაბვის არამედ დენის ნულზე გადასვლის მომენტი. ანალოგურად წინა ელექტრონული სქემისა ტირისტორების მართვის ახალი ელექტრონული სქემაც ორი ნაწილისაგან შესდგება. პირველ ნაწილში განხორციელდა ცვლილება ხოლო მეორე ნაწილი კი უცვლელი დარჩა. შეცვლილი ნაწილის სქემა მოცემულია სურ.12-ზე.



სურ.12. მართვის მოდულის მართვის ბლოკთან არსებული ნაწილის ახალი ელექტრონული სქემა

სურ.13-ზე ნაჩვენებია ტრანზისტორული მოდულის სქემატური სახე და მისი მართვის ელექტრონული სქემა.



სურ.13. ტრანზისტორული მოდულის სქემატური სახე და მისი მართვის ელექტრონული სქემა.

განხორციელებული კონსტრუქციული ცვლილებების შემდეგ მართვის მოდული გამართულად მუშაობს. დაბალი ძაბვის რეგულაცია დატვირთვის გარეშე 0-25 ვოლტის ფარგლებში მიმდინარებს. დატვირთვის გამოყენებისას კი ძაბვის მაქსიმალური მნიშვნელობა 20 ვოლტს უტოლდება. რაც შეეხება დენის მნიშვნელობას, ტესტირებისას მისმა სიდიდემ იმპულსურ რეჟიმში 4000-5000 ამპერს

მიაღწია. მეტი ამპერაჟის მიღება ვერ მოხერხდა შესაბამისი დატვირთვის არ ქონის გამო. ასევე მოვერიდეთ გარე ქსელის გადატვირთვას, რათა იგი არ დაზიანებულიყო. ქსელი ძველი გაყვანილია და არც მნიშვნელოვანი პროფილაქტიკური სამუშაოები მისი გამართული მუშაობისათვის უახლოეს პერიოდში არ ჩატარებულა. ამპერაჟის გაზრდა ასევე შეზღუდულია გამოყენებული ტრანსფორმატორის მხრიდანაც. მისი სიმძლავრე მხოლოდ 40 კვა აღწევს. ვინაიდან მართვის მოდულში გამოყენებულია 210-300 ამპერიანი 48 ცალი ველიანი ტრანზისტორები, ცხადია მისი საშუალებით შესაძლებელი იქნება 10 000 ამპერის მიღება იმპულსში. ამრიგად მართვის მოდული მზადყოფნაშია ნაპერწკალურ პლაზმური სინთეის დანადგარში უფრო მაღალი სიმძლავრეების გამოყენებისათვის თუ დანარჩენი ბლოკები და გარე ქსელი ამის საშუალებას მოიცემა.

**საჯავშნე მასალებისა და ნაკეთობათა მიღების
თანამედროვე მეთოდების ანალიზი. კვლევების კონკრეტული ამოცანების დასახვა.**

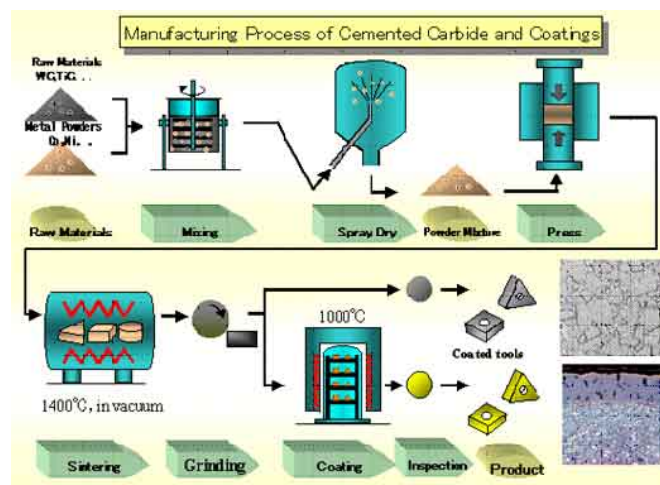
სწრაფი ტექნოლოგიური განვითარება სულ უფრო მეტად მოითხოვს მკვეთრად გაუმჯობესებული მახასიათებლები მქონე ახალი ტიპის მასალებს. შესაბამისად, მთელი მსოფლიოს მასშტაბით, მოწინავე სამეცნიერო ცენტრებში, მეცნიერები მუშაობენ ახალი ტიპის კომპოზიციური მასალების მისაღებად. განსაკუთრებით გამახვილებულია ყურადღება ნანოკრისტალური მასალების მიღებასა და კვლევაზე. ცნობილია, რომ მარცვალთა ზომების ნანო დონემდე შემცირება, კვანტური და ზედაპირული ეფექტების გაძლიერებასთან ერთად, უდიდეს ზეგავლენას ახდენს ნანომასალის თვისებებზე. ამდენად, მასალის საექსპლუატაციო თვისებებს განსაზღვრავს მისი სტრუქტურა, რომელიც ყალიბდება მიღების ტექნოლოგიური ციკლის საწყისი ეტაპიდან.

ცნობილია, რომ ნანოკრისტალური სტრუქტურული მდგომარეობის მქონე ნამზადები ბევრად უკეთეს თვისებებს ამჟღავნებს ვიდრე ჩვეულებრივი სტრუქტურის მქონენი. თუკი არსებობს მრავალი ხერხი ნანოკრისტალური მასალების ფხვნილის სახით მიღებისა, ჯერ კიდევ გადაუჭრელია პრობლემა იგივე შემადგენლობის მასიური ნამზადების მიღებისა ნანოსტრუქტურული მდგომარეობით. ამის მიზეზი კი ისაა, რომ ნანოკრისტალური ფხვნილების კომპაქტირებას და შეცხობას თან ახლავს მარცვლის ინტენსიური ზრდა - პროცესი, რომელიც სასურველ ნანოკრისტალურ მდგომარეობაში ნამზადის მიღების ნაცვლად ხელს უწყობს მის ჩვეულებრივ კრისტალურ მდგომარეობაში ფორმირებას. ძირითადი მეთოდები ნანოკრისტალური მასალების მიღებისა არის შემდეგი: თერმული სინთეზი, სინთეზი მარილის ნალღობში, ჰიდროთერმული სინთეზი, ზოლ-გელ სინთეზი. ყველა ეს მეთოდი გამოიყენება ნანოკრისტალური ფხვნილების მისაღებად. ბოლო დროს შემუშავდა მთელი რიგი ახალი მეთოდები ფხვნილების კომპაქტირებისა მკვრივი მასიური ნანოკრისტალური მასალების მისაღებად. მასიური ნამზადების მიღება საჭიროებს მიღებული ნანოკრისტალური ფხვნილების კომპაქტირებასა და შეცხობას. ეს პროცესი დაკავშირებულია მთელ რიგ პრობლემებთან. მასიური ნამზადის მისაღებად არსებული სტანდარტული მეთოდებია: ცივად დაწნეხვა შემდგომი შეცხობით; ცხლად დაწნეხვა; მაღალი წნევით შეცხობა; ელექტრო განმუხტვით შეცხობა; შოკური ტალღით შეცხობა და გაზოსტატიტ შეცხობა. აღნიშნული მეთოდების ფუძეზე მრავალმა კომპანიამ დააგეგმარა და ააგო სხვადასხვა სახის დანადგარი: ცხლად დაწნეხვის 2400°C, მაქსიმალური წნევა 40MPa (1000A, Thermal Technology INC., USA); მაღალ-ტემპერატურული გრაფიტის ლუმელი, მაქსიმალური ტემპერატურა 2400° C, რომელშიც გათვალისწინებულია მოწვაც (1000-4560-FP20, Thermal Technology INC., USA); naperwklovan პლაზმური სინთეზის დანადგარი (ნპს), მაქსიმალური ტემპერატურა 2000°C, მაქსიმალური დატვირთვა 20000 kN (Dr Sinter 2050, Sumitomo Coal Mining Co., Ltd, Japan); მიკროტალღური შეცხობის დანადგარი, 6

kW მუშაობს 2.45 GHz-ზე (S6G Cober Electronics Inc., USA) და ა.შ. ამ მეთოდებისა და შესაბამისი ხელსაწყოების გამოყენება არ არის ეფექტური ვინაიდან მარცვლი ინტენსიურად იზრდება, რაც იწვევს სასურველი ნანოსტრუქტურის ჩამოყალიბების ნაცვლად ჩვეულებრივი სტრუქტურის მიღებას. ერთ-ერთი გზა მარცვლის ზრდის პროცესის თავიდან აცილებისა არის ფხვნილში ინჰიბიტორების დამატება, თუმცა უნდა ითქვას, რომ ეს არ არის საუკეთესო არჩევანი, ვინაიდან ფხვნილის დაჭუჭყიანებამ შესაძლოა გამოიწვიოს მასალის შემადგენლობის ცვლილება: ნანოკრისტალურობა შესაძლოა გააუმჯობესებს მასალის თვისებებს, მაგრამ ინჰიბიტორების დამატება დაბლა დასწევს მათ. ამიტომ, ნანოკრისტალურობის შენარჩუნებით ინსპირირებული თვისებების გაზრდა არ არის ისეთი ეფექტური, როგორც მოსალოდნელი იყო.

მიუხედავად იმისა, რომ ცივად დაწნება და შემდგომი შეცხობა ვერ უზრუნველყოფს ნანოკრისტალური მასალების მიღებას, ტექნოლოგიის ეკონომიურობის გამო ხშირად მიმართავენ ამ მეთოდს საჯავშნე მასალების მიღების დროს. ამიტომ უპრიანი იქნება ამ მეთოდის უფრო დეტალურად მიმოხილვა.

საყოველთაოდ ცნობილია სალი შენადნობების მიღების სტანდარტული ტექნოლოგია ფხვნილთა მეტალურგიის მეთოდის გამოყენებით. სქემატურად იგი გამოსახულია სურ.14-ზე. კარბიდული კომპონენტები და შემაკავშირებელი მეტალების ფხვნილები ერევა ერთმანეთს და ამავდროულად იფქვება ბურთულებიან წისქვილში ან ატრიტორში. დაწვრილმარცლოვნების ინტენსიფიკაციისათვის იყენებენ სითხის გარემოს ეთანოლის, აცეტონის ან ბენზინის, იშვიათად კი დისტილირებული წყლის სხით. რამოდენიმე ათეული საათის დაფქვის შემდეგ მიღებულ მასას აშრობენ, ცრიან, ურევენ პლასტიფიკატორს. ამზადებენ გრანულებს, წნებავენ ნამზადებს წნეხ-ყალიბებში და აცხობენ მაღალტემპერატურულ წყალბადის ან ვაკუუმურ ღუმელებში.



სურ. 14. სალი შენადნობების წარმოების სტანდარტული ტექნოლოგია იაპონური კომპანია Sumitomo Electronic მიხედვით.

არსებობს მრავალი ლაბორატორიული და საწარმოო დანადგარები ცივად დაწნეხისა და შემდგომი შეცხობის ტექნოლოგიური პროცესის განსახორციელებლად. სურ. 15-ზე ნაჩვენებია საწყის კომპონენტთა შერევისა და დაფქვის მოწყობილობა ბურთულოვანი წისქვილის სახით. წისქვილის ამონაგი და ბურთულები შერჩეულია იმ მასალის მიხედვით რომლის დაფქვაც მიმდინარეობს. დაფქვის ხანგრძლივობა 48-72 საათს შეადგენს. წისქვილში მასალათა დაფქვა შესაძლებელია ნანოზომებამდე.



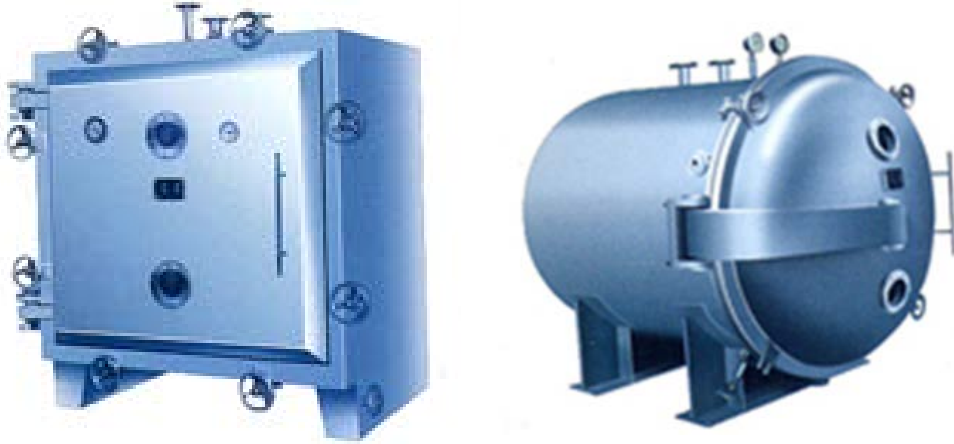
სურ. 15 . საწარმოო დანიშნულების ბურთულებიანი წისქვილი.

დაფქვის შემდეგ ხდება მიღებული მასის გაშრობა, პლასტიფიკატორის შერევა და ფორმირება სპეციალურ წნებ-ყალიბებში. ფორმირებისათვის გამოიყენება სხვადასხვა ტიპის წნებები. წარმოების ინტენსიფიკაციისათვის შესაძლებელია წნებ-ავტომატების გამოყენებაც. სურ. 16-ზე ნაჩვენებია ფორმირებისათვის განკუთვნილი ერთ-ერთი სახის წნები.



სურ. 16 . ცივად დაწნეხვის წნებ-ავტომატი.

ფორმირებული ნამზადები საჭიროებს შემდგომ შეცხოვას. შეცხოვისათვის გამოიყენება სხვადასხვა ტიპის ღუმელები. ოქსიდური კერამიკის შესაცხოვად გამოიყენება მარტივი ტიპის მაღალტემპერატურული ღუმელები, რომლებიც არ საჭიროებენ სპეციალურ გარემოს. კარბიდული მასალების შესაცხოვად კი საჭიროა ვაკუუმური ან შესაბამისი აირიანი (წყალბადი, აზოტი ან ინერტული აირი) ღუმელები. სურ.17-ზე ნაჩვენებია აირის გარემოიანი სხვადასხვა ტიპის მაღალტემპერატურული ღუმელები, ხოლო სურ.18-ზე კი ვაკუუმური ღუმელი.



სურ. 17 . მაღალტემპერატურული შეცხოვის ღუმელები.



სურ. 18. ვაკუუმური შეცხოვის მაღალტემპერატურული ღუმელი.

არსებობს ტექნოლოგიური პროცესი, როდესაც შესაძლებელია ერთდროულად მოხდეს ნამზადის ფორმირება და შეცხოება. ამ პროცესებში გამოყენებულ დანადგარებში ნამზადები ხურდება ან ნუმუმში უშუალოდ ელექტრულიდენის გატარებით ან კონვექციური გზით, სადაც გამახურებლად მაღალტემპერატურული მასალები გამოიყენება. ასეთი მოწყობილობის ერთერთი ტიპი ნაჩვენებია სურ. 19-ზე.



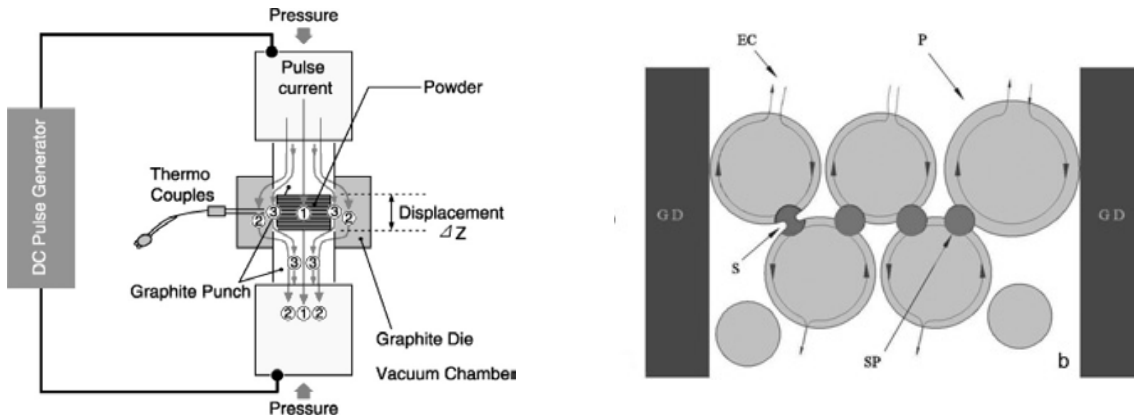
სურ. 19. ცხლად დაწნების მოწყობილობა.

იმის გამო, რომ შეცხოების პროცესი საკმაოდ ხანგრძლივია, როგორც უკვე ავლინებთ, ზემოთ განხილული ტექნოლოგია ვერ იძლევა ნანომასალების მიღების საშუალებას, მაგრამ ვინაიდან ეკონომიურია სხვა მეთოდებთან შედარებით, ხშირადაა გამოყენებული მასიურ წარმოებაში.

ნანომასალის მისაღებად. მარცვლის ზრდის პროცესის თავიდან აცილებისათვის საჭიროა შეცხოების პროცესების მართვა გარკვეულწილად შეზღუდულ დროში. ამ გზის რეალიზაცია შესაძლებელია დანადგარში, რომელიც ეფუძნება ნაპერწკალურ პლაზმური სინთეზის (SPS, ნპს) მეთოდს. მეთოდი შედარებით ახალია და მისი გამოყენება შეიძლება წვრილდისპერსული მიკროსტრუქტურის მქონე კომპოზიციური მასალების *in situ* მისაღებად და მათი სინთეზირებისათვის. მიუხედავად იმისა, რომ უკვე შემუშავებული და აგებულია ნპს მეთოდზე დაფუძნებული საწარმოო დანადგარები, ფიზიკური არსი მიმდინარე პროცესებისა ჯერ კიდევ არაა ბოლომდე ნათელი. ამიტომ, ყოველი ახალი მასალის მიღებისას ამ დანადგარის გამოყენებით, მეცნიერები კვლავ განაგრძობენ შეცხოების მეთოდების შესწავლას.

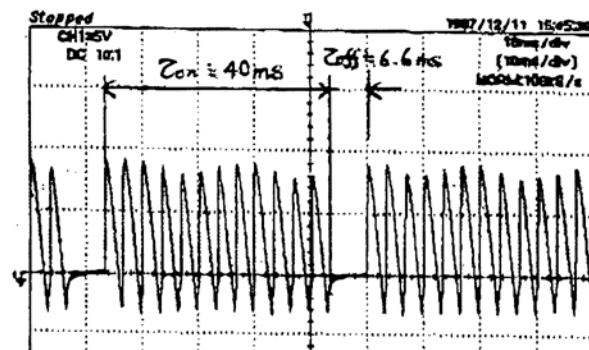
SPS მოწყობილობა (სურ.20) დაპროექტებული იყო და დამზადდა ჩვენს მიერ, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის სტრუქტურულ კვლევათა რესპუბლიკურ ცენტრში. მოწყობილობა თავისი მონაცემებით არ ჩამოუვარდება ანალოგიურ

წარმოება. მათი მუშაობის პრინციპი ანალოგიურია იაპონურისა. ყველა მოწყობილობაში გამოიყენება მუდმივი პულსირებადი დენი. ეს გარემოება გამოწვეულია იმით რომ ძნელია ცვლადი დენის მართვა. ჩვენს მიერ მოძებნილ იქნა ამ პრობლემის მარტივად გადაჭრის გზა. ჩვენს მოწყობილობაში გამოყენებულია პულსირებადი მუდმივი დენი. დენის სიხშირის ცვლილება შესაძლებელია 1-400 ჰერცამდე. ჩვენმა წინასწარმა გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, რომ შეცხოების დროის კიდევ უფრო შემცირება და SPS პროცესის ეფექტურობის გაზრდა შესაძლებელია თუ მუდმივი პულსირებადი დენის ნაცვლად გამოვიყენებთ ცვლად პულსირებად დენს. ცვლადი პულსირებადი დენის გამოყენებით, ჩვენს SPS და იაპონურ მოწყობილობაში ამჟამად გამოყენებული რეჟიმების რეალიზებაა შესაძლებელი. ცვლადი პულსირებადი დენის გამოყენებისას მოსალოდნელი ეფექტურობის გაზრდა შემდეგი მოსაზრებითაც შესაძლებელია ავხსნათ. როგორც ცნობილია SPS პროცესის დროს ფხვნილის ნაწილაკებს შორის ნაპერწკალის წარმოქმნას ხელს უწყობს ნაწილაკების ზედაპირზე არსებული მინარევები და გაზები. მუდმივი პულსირებადი დენის გავლისას ორი მეზობელი ნაწილაკიდან ერთი კათოდს წარმოადგენს მეორე კი ანოდს. ელექტრონების ნაკადის შექმნა და ზედაპირული აორთქლება ძირითადად მხოლოდ ერთი ნაწილაკის ზედაპირიდან მოხდება. ცვლადი პულსირებადი დენის გამოყენების შემთხვევაში კი ვინაიდან კათოდი და ანოდი ადგილებს შეიცვლიან, ორივე ნაწილაკების ზედაპირები მიიღებენ მონაწილეობას ამ პროცესში. ელექტრონული ნაკადი, თავის მხრივ იწვევს იონიზაციას და წარმოქმნილ იონებთან ერთად ხელს უწყობს ნაპერწკალის წარმოქმნას და პლაზმური პროცესების განვითარებას. ცხადია ცვლადი დენის შემთხვევაში პლაზმური პროცესები უფრო სწრაფად, ეფექტურად და სტაბილურად უნდა წარიმართოს. მოდერნიზაციის შემდეგ, ჩვენს მიერ შემუშავებულ SPS მოწყობილობას ექნება საშუალება იმუშაოს როგორც ცვლადი ასევე მუდმივი პულსირებადი დენის რეჟიმში. ამ ორ რეჟიმით სინთეზირებული სხვადასხვა კომპოზიციური მასალების კვლევა საშუალებას მოგვცემს ცალსახად დავადგინოთ რომელი მეთოდია უფრო ხელსაყრელი. არცერთ აქამდე არსებულ ნაპერწკალურ პლაზმური სინთეზის დანადგარში არ არის გამოყენებული ცვლადი (პირდაპირი და უკუ) იმპულსური დენი. მიუხედავად იმისა, რომ არსებობენ ასეთი ტიპის დენის მომცემი კვების ბლოკები. ეს კვების ბლოკები გამოყენებას ელექტროქიმიაში, კერძოდ სხვადასხვა მეტალთა გალვანირებისას პოულობს. ამგვარად ასეთი ტიპის კვების ბლოკის შექმნა მოგვცემს საშუალებას ნაპერწკალურ პლაზმური სინთეზის მოწყობილობა თვისობრივად გარდავქმნათ, რაც თავის მხრივ მოგვცემს საშუალებას მივიღოთ ახალი ტიპის მასიური ნაწარმასალები, რომელთა მიღებაც თანამედროვე მოწყობილობების საშუალებით შეუძლებელია. SPS მოწყობილობის მუშაობის სქემა, SPS SYNTAX INC მიხედვით, ნაჩვენებია სურ.22a-ზე. მაღალი სიდიდის მქონე პულსირებადი მუდმივი დენი გადის გრაფიტის წნეხ-ყალიბში მოთავსებულ ფხვნილში. ფხვნილში გამავალი დენი ქმნის რკალს ფხვნილის ნაწილაკებს შორის რაც იწვევს პლაზმურიპროცესისა და ნაწილაკებს შორის შეცხოების პროცესის დაწყებას (სურ. 22b). რკალი ნაწილაკების ზედაპირებს შორის იქმნება მხოლოდ დროის მცირე მონაკვეთში იმის გამო რომ სიხშირე პულსირებადი



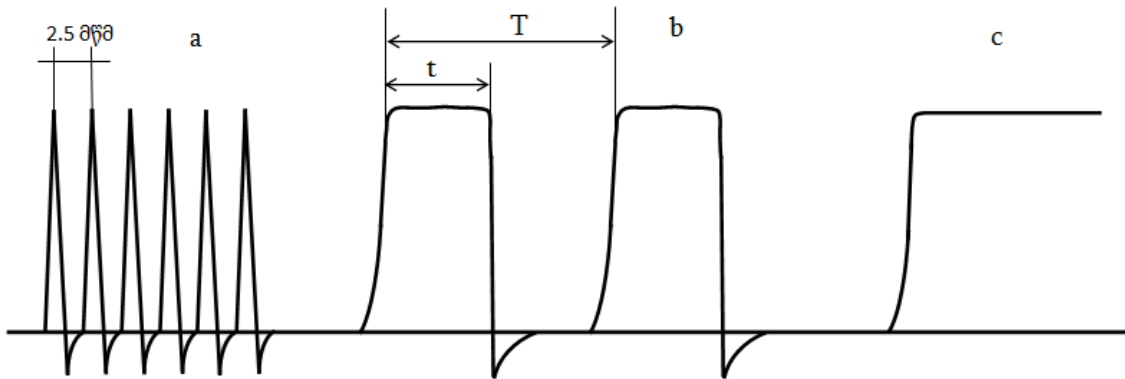
სურ.22. ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზის დანადგარის (a) და შეცხოვის პროცესის (b) სქემატური სახე: PDC – პულსირებადი დენის წყარო, S - ფხვნილი, P- დატვირთვა, GD -გრაფიტის წნეხ-ყალიბი, EC - ელექტრული დენი, s - ნაპერწკალი, sp - ნაპერწკალი-პლაზმა, p – ნაწილაკი.

დენისა მაღალია. ეს მცირე პერიოდი სრულიად საკმარისია იმისთვის, რომ შეიქმნას მაღალი ტემპერატურა და შესაბამისად წარიმართოს შეცხოვის პროცესი, მაგრამ არ არის საკმარისი იმისთვის, რომ ეს ტემპერატურა გავრცელდეს ნანოკრისტალურ ნაწილაკებში და აწიოს მათი ტემპერატურა. ამიტომაც, რომ მთლიანი მასის ტემპერატურა რჩება დაბალი და ხელს არ უწყობს მარცვლის ზრდის პროცესებს, მაშინ როცა ნაწილაკების ზედაპირთა შეხების წერტილებში ტემპერატურა სრულიად საკმარისია შეცხოვის პროცესების წარსამართად. სურ.23-ზე ნაჩვენებია იაპონური მოწყობილობაში გამოყენებული პულსირებადი მუდმივი დენის ფორმა. პულსირებადი დენის სიხშირე მუდმივია და დაახლოებით 300 კერცს შეადგენს. იმპულსებს შორის პერიოდი 3.3 მწმ შეადგენს. რეჟიმის ცვლილება იაპონურ მოწყობილობაში შესაძლებელია იმპულსების რიცხვისა და პაუზის თანაფარდობის ცვლილებით, თუმცა ისინი მხოლოდ 12 იმპულსი 2 პაუზა თანაფარდობას იყენებენ.



სურ.23. იაპონურ SPS მოწყობილობის პულსირებადი მუდმივი დენის (Pulse DC) ფორმა.

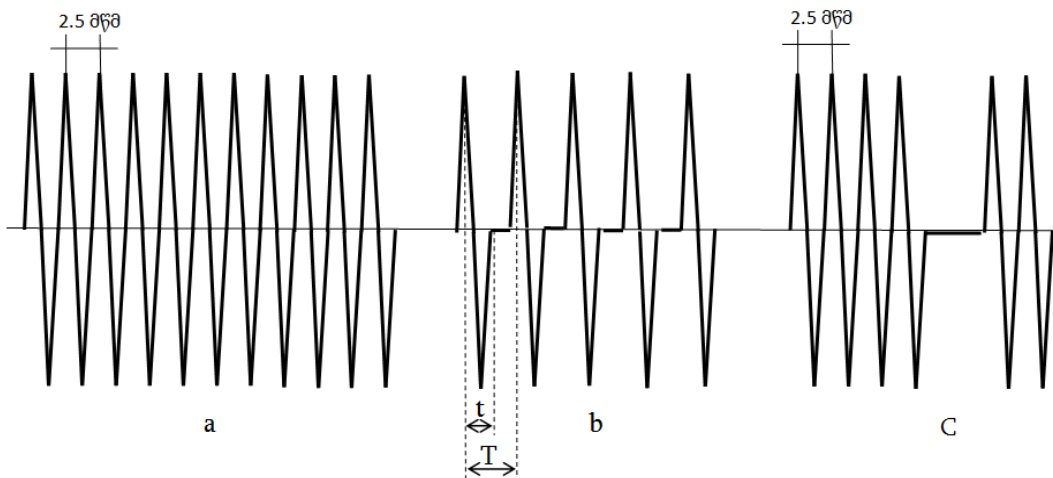
სურ.24-ზე ნაჩვენებია ჩვენს მოწყობილობაში გამოყენებული პულსირებადი მუდმივი დენის ფორმა. დენის სიხშირის ცვლილება შესაძლებელია 1-400 ჰერცამდე. მაქსიმალური სიხშირის შემთხვევაში პერიოდის სიდიდე 2.5 მწმ შეადგენს (სურ. 24a). დენის ხანგრძლივობა (t) პერიოდში (T) შეიძლება ვცვალოთ 1-99 % ფარგლებში (სურ. 24b). ანუ ჩვენს მოწყობილობაში შესაძლებელია გამოვიყენოთ არაპულსირებადი მუდმივი დენიც კი (სურ. 24c). დენის სიხშირის (ანუ T პერიოდის) და t/T ფარდობის



სურ.24. შემუშავებული SPS მოწყობილობაში გამოყენებული დენის ფორმა: a- 400 ჰერცი სიხშირის დროს, b- სხვადასხვა სიხშირის (T), იპულსის სხვადასხვა ხანგრძლივობის (t) და პაუზის სხვადასხვა ხანგრძლივობის (T-t) დროს, c- არაპულსირებადი მუდმივი დენის დროს.

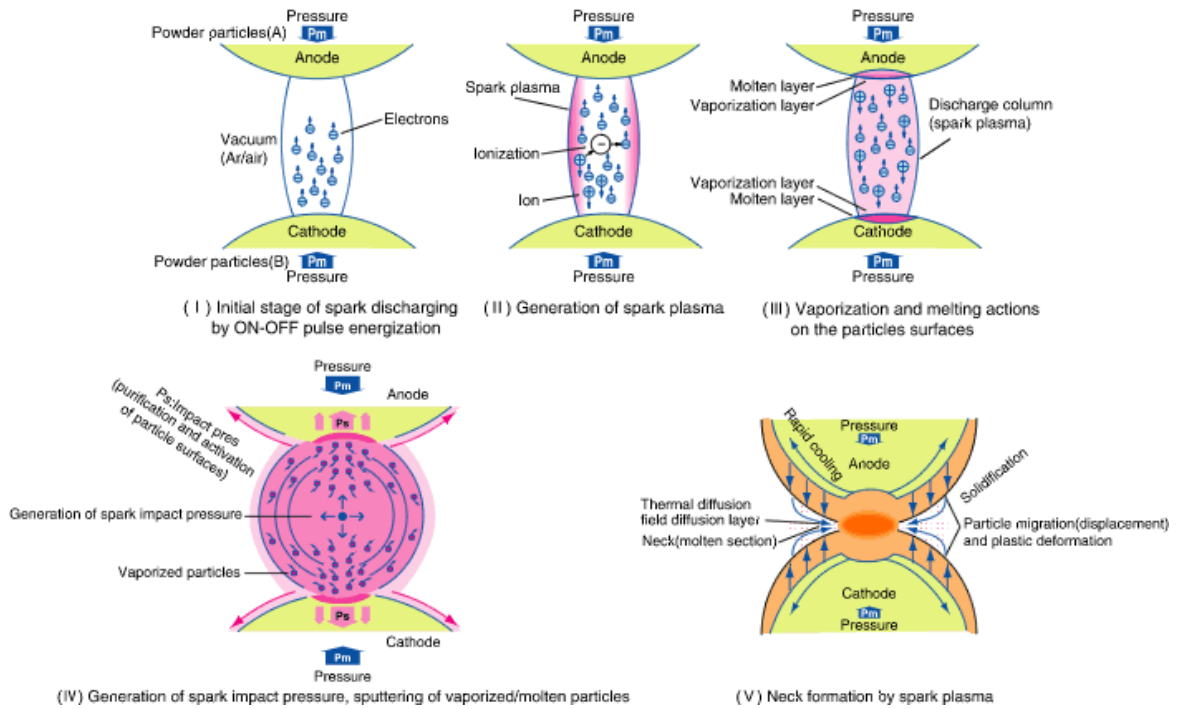
ცვლილების საშუალებით შესაძლებელია ფართო დიაპაზონში ვცვალოთ მასალათა მიღების რეჟიმები და შევისწავლოთ მათი გავლენა მიღებულ მასალათა თვისებებზე. ჩვენს SPS მოწყობილობაში ასევე არის საშუალება მივიღოთ ზუსტად ის რეჟიმიც, რომელიც რეალიზებულია იაპონურ მოწყობილობაში. ამრიგად ჩვენი SPS მოწყობილობას რეჟიმთა ვარიანტების უფრო ფართო არეალი გააჩნია. ჩვენმა წინასწარმა გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, რომ შეცხოების დროის კიდევ უფრო შემცირება და SPS პროცესის ეფექტურობის გაზრდა შესაძლებელია თუ მუდმივი პულსირებადი დენის ნაცვლად გამოვიყენებთ ცვლად პულსირებად დენს (სურ. 25a). ცვლადი პულსირებადი დენის გამოყენებით, ჩვენს SPS და იაპონურ მოწყობილობაში ამჟამად გამოყენებული რეჟიმების რეალიზება შესაძლებელია შესაბამისად სურ.25b და სურ.25c ნაჩვენები დენის ფორმის მიხედვით. ცვლადი პულსირებადი დენის გამოყენებისას მოსალოდნელი ეფექტურობის გაზრდა შემდეგი მოსაზრებითაც შესაძლებელია ავხსნათ. როგორც ცნობილია SPS პროცესის დროს ფხვნილის ნაწილაკებს შორის ნაპერწკალის წარმოქმნას ხელს უწყობს ნაწილაკების ზედაპირზე არსებული მინარევები და გაზები. მუდმივი პულსირებადი დენის გავლისას ორი მეზობელი ნაწილაკიდან ერთი კათოდს წარმოადგენს მეორე კი ანოდს (სურ.26). ელექტრონების ნაკადის შექმნა და ზედაპირული აორთქლება ძირითადად მხოლოდ ერთი ნაწილაკის ზედაპირიდან მოხდება. ცვლადი პულსირებადი დენის გამოყენების შემთხვევაში კი ვინაიდან კათოდი და ანოდი ადგილებს შეიცვლიან,

ორივე ნაწილაკების ზედაპირები მიიღებენ მონაწილეობას ამ პროცესში. ელექტრონული ნაკადი, თავის მხრივ იწვევს იონიზაციას და წარმოქმნილ იონებთან ერთად ხელს უწყობს ნაპერწკალის წარმოქმნას და პლაზმური პროცესების განვითარებას. ცხადია ცვლადი დენის შემთხვევაში პლაზმური პროცესები უფრო სწრაფად, ეფექტურად და სტაბილურად უნდა წარიმართოს. მოდერნიზაციის შემდეგ, ჩვენს მიერ შემუშავებულ SPS მოწყობილობას ექნება საშუალება იმუშაოს როგორც ცვლადი ასევე მუდმივი პულსირებადი დენის რეჟიმში. ამ ორ რეჟიმით სინთეზირებული სხვადასხვა კომპოზიციური მასალების კვლევა საშუალებას მოგვცემს ცალსახად დავადგინოთ რომელი მეთოდია უფრო ხელსაყრელი.



სურ.25. SPS მოწყობილობის მოდერნიზაციის შემდეგ გამოსაყენებელი დენის ფორმა: a- 400 ჰერცი სიხშირის დროს, b- სხვადასხვა სიხშირის (T), იპულსის სხვადასხვა ხანგრძლივობის (t) და პაუზის სხვადასხვა ხანგრძლივობის (T-t) დროს, c- იაპონური მოწყობილობის სქემით, ოღონდ მუდმი იმპულსური დენის მაგივრად ცვლადი იმპულსური დენის გამოყენებით.

ჩვენმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ ნპს მეთოდის გამოყენება არ არის ეფექტური არაგამტარი მასალებისთვის ვინაიდან ასეთ მასალებში ნაწილაკებს შორის რკალი არ წარმოიქმნება. ზოგიერთ დიელექტრიკულ მასალებში გამტარებლობის კომპენსირება ხდება მაღალ ტემპერატურებზე. გრაფიტის წნეხ-ყალიბში დენის გატარებით გამოიყოფა სითბო, რომელიც ახურებს ფხვნილს და მას გამტარუნარიანობას ანიჭებს. შემდგომ ხდება პლაზმური პროცესებისა და შესაბამისად შეცხოების პროცესების რეალიზება და ნაწილაკების ნანოკრისტალურობა შენარჩუნებულია. ცხადია, თუ გამოყენებული ფხვნილი მაღალ ტემპერატურაზე არ იძენს გამტარებლობას, მაშინ რკალურ-პლაზმური პროცესები ვერ განხორციელდება; შეცხოების პროცესის განხორციელებისთვის აუცილებელია მასის ტემპერატურის აწევა, მაგრამ ასეთ შემთხვევაში ნანოკრისტალურობას ვერ შევინარჩუნებთ. არსებობს აგრეთვე სხვა



სურ.26. ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზის პროცესის წარმართვის მექანიზმი SPS SYNTEX INC კომპანიის მიხედვით.

პრობლემაც, რაც დაკავშირებულია ნანოფხვნილების ნაწილაკების აგლომერაციასთან. ასეთი ფხვნილების გამოყენებისას რკალურ-პლაზმური პროცესები რეალიზებადია, მაგრამ არა ნანო ნაწილაკებს შორის, არამედ აგრეგირებულ ნაწილაკებს შორის და შესაბამისად, შეცხოვის პროცესები მიდის აგრეგირებულ ნაწილაკებს შორის. ასეთ შემთხვევებში აგრეგირებულ ნაწილაკებს შორის არსებული ფორები უცვლელი რჩება. ამის გამო მიღებული შეცხოვილი პროდუქტი, მართალია, იქნება ნანოკრისტალური, მაგრამ მეტად ფორიანი. ცხადია, ასეთ მასალას ვერ ექნება კარგი თვისებები. შეგვიძლია გამოვიყენოთ ინჰიბიტორები არა-აგრეგირებული ფხვნილების მისაღებად, მაგრამ, როგორც ზევით აღვნიშნეთ მათი დამატებაც გარკვეულ პრობლემებთანაა დაკავშირებული. აღნიშნული პრობლემის გადაჭრა შესაძლებელია თუ SPS მოწყობილობა აღჭურვება მაღალი ძაბვის კონდენსორული განმუხტვის, პულსირებადი წნევისა და ულტრაბგერითი აგზნების საშუალებებით. კონდენსატორული განმუხტვის მეთოდის გამოყენება გვაძლევს არაგამტარი ფხვნილების ნაწილაკთა შორის ნაპერწკალს, შედეგად, წარმოქმნება პლაზმა და შემდეგ პროცესი ისე მიმდინარეობს როგორც სტანდარტულ SPS დანადგარებში; ხდება ფხვნილის კომპაქტირება ისე, რომ შენარჩუნებულია ნანოკრისტალურობა; პულსირებადი წნევისა და ულტრაბგერითი ზემოქმედების გამოყენება ამცირებს ნამზადების ფორიანობას უწყობს რა ხელს SPS პროცესების

ოპტიმალურად წარმართვას. ულტრაბგერითი ზემოქმედების ეფექტურობის გაზრდისათვის საჭიროა ულტრაბგერითი ზემოქმედება იყოს ზედასთან ერთად ქვედა პუნსონდანაც, ისე რომ შეიქმნას მდგარი ტალღა.

საჯავშნე მასალების მთავარი კროტერიუმებია ადამიანის სიცოცხლის დაცვის ეფექტურობა და წონა. ჯერ კიდევ მეორე მსოფლიო ომის დროს საჯავშნე მასალებად გამოიყენებოდა მეტალის ფილები, რომელიც იყო მძიმე, არა ეფექტური და აფერხებდა ჯარისკაცის მობილობას. მოყოლებული ამ პერიოდიდან დღემდე საჯავშნე მასალების ინდუსტრია ითვლება ყველაზე რთულ და ამავედროულად ყველაზე მომგებიან საქმიანობად. ცხადია იყო შეჯიბრი სხვადასხვა მოწინავე ქვეყნებს შორის, ამ სფეროში ინოვაციების მიღწევაში. შემუშავებულია მთელი რიგი სხვადასხვა კერამიკული და კომპოზიციური მასალები, რომელთა ტექნიკური მახასიათებლების გასაუმჯობესებლად წამყვანი სამეცნიერო ჯგუფები მუშაობენ. წონისა და გამძლეობის გაუმჯობესებასთან ერთად პირდაპირ პროპორციულად იზერდება ჯავშან მასალების ფასები. ტექნოლოგიურ წინსვლასთან ერთად ჯავშან საწინააღმდეგო ტყვიებიც უმჯობესდება ამდენად, საჯავშნე მასალების დახვეწა და წარმოება მუდამ აქტუალურ თემად რჩება.

ჯავშან ჟილეტების წარმოების პროცესში უნდა განიხილებოდეს ძალზედ მნიშვნელოვანი საკითხები როგორცაა, იმპულსი, მასა, ძალა, ენერჯია და სხვა. ჩამოთვლილი ფაქტორებიდან რომელი უფრო მინიშნელოვანია, ხოლო სხვადასხვა მწარმოებლები თუ რამდენად ხარისხიანად ახერხებენ ყველაფრის გათვალისწინებას მასალების შერჩევისას, საბოლოო შედეგის მიხედვით შეიძლება შეფასდეს. ტყვიის შეჩერების უნარი შეიძლება ჩაითვალოს წარმატებად გარკვეულწილად, თუმცა დახურული ტრავმა, რომელიც დარტყმითი ძალით მიაღწა ადამიანს ასევე გასათვალისწინებელი და მნიშვნელოვანია. ასე რომ ტყვიის შეკავების, მცირე წონის და მოქნილობის გარდა ჯავშან ჟილეტს უნდა გააჩნდეს ადამიანის ტრავმირების დაბალი კოეფიციენტი [1].

როდესაც ჯავშან საწინააღმდეგო ტყვია დაეჯახება კერამიკულ ფილას ტყვიის ცხვირი დაიმსხვრევა ან დაიჭეჭყება, ამდენად შემცირდება მისი მასა და ენერჯია. ამის გარდა კერამიკა ანაწილებს დატვირთვას დიდ ფართზე. ხოლო საყრდენი ფილა შთანთქავს ტყვიის დარჩენილ კინეტიკურ ენერჯიას პლასტიკური დეფორმაციის ხარჯზე-მეტალის შენადნობის შემთხვევაში ან ელასტიური დეფორმაცია/დაზიანების ხარჯზე-კომპოზიციური საჯავშნე ქსოვილის დროს. ამისდა მიუხედავად კერამიკული მასალები არსებითად მსხვრევადია და მაღალი სიმყიფისაა მეტალთან შედარებით. მომენტალურად ტყვიასთან კონტაქტისას დარტყმითი ტალღა გენერირდება კერამიკულ ფილაში და ბზარების ფრონტი ვრცელდება ტყვია/კერამიკის კონტაქტის წერტილის კიდებიდან. როდესაც ეს შეკუმშული ტალღა მიაღწევს ადგეზიურ ფენას საყრდენი ფილის ზედაპირზე, დაბალი მექანიკური წინააღმდეგობით, გაჭიმვის ძალები წარმოიშვება კერამიკული ფილის უკანა

მხარეზე და რადიალური ბზარები უკუგავრცელდება ტყვიის მიმართულებით. რასაც შედეგად მოსდევს კერამიკის სრული მსხვრევა ბზარების შერწყმით. თუმცა ფრაგმენტაცია, რომელიც მთელი შეღწევადობის პროცესის განმავლობაში გრძელდება და დარტყმის პირველივე მიკროწამებზე წარმოიშვება, ითვლება ძირეული ფაქტორად კერამიკის წინააღობის დასუსტებაში. ამ ფრაგმენტაციის დასრულებამდე კერამიკული მასალა ტყვიის მიმართულებით დეფორმირდება ერთდერძიან მდგომარეობაში. ამდენად მასალა აჩვენებს უდიდეს წინააღობის ძალებს ტყვიის მიმართ ხოლო თავად ტყვიის წვერი საკმაოდ იმსხვრევა [2].

კომპოზიციური კერამიკები როგორც წესი განკუთვნილია საჯავშნე მასალად, რომელთაც უნდა დაიცვან ობიექტი ჯავშან საწინააღმდეგო ტყვიებისაგან, მაღალკინეტიკური ენერჯის მქონე ჭურვებისაგან, მცირე შეიარაღებისა და ტყვიამფრქვევის ტიპის იარაღისაგან. ჯავშანსაწინააღმდეგო ტყვიის ცენტრი გარედან დაფარულია ზომიერი სიმკვრივის სალი შენადნობით (HV5 848–870), ან უფრო მაღალი სიმკვრივისა და სისალის მქონე ვოლფრამის კარბიდით (HV5 1347–1394). ამდაგვარი ტყვიებს როგორც წესი ხასიათდებიან სიგრძე დიამეტრის თანაფარდობის კოეფიციენტით (L/D) დიაპაზონში 3:1/5:1. საყოველთაოდ აღიარებული მაღალი დონის კალიბრის ტყვია 14,5 მმ-იანია [3].

ინდუსტრიულ წარმოებაში საჯავშნე მასალეზად ძირითადად გამოიყენება ალუმინის ოქსიდი, სილიციუმის კარბიდი, ბორის კარბიდი და ცირკონიუმ-ალუმინის ოქსიდი.

საყოველთაოდ არის ცნობილი ბორის კარბიდი, როგორც არალითონური სალი მასალა. ბორის კარბიდის მთავარი მახასიათებლებია მაღალი დნობის ტემპერატურა, მაღალი მექანიკური სიმტკიცე დაბალ სიმკვრივესთან ერთად, ნეიტრონების მაღალი შთანთქმელობითი უნარი, ნახევარგამტარული მახასიათებლები, მაღალი ბალისტიკური თვისებები. მიღებულია მკვრივი და მექანიკურად მტკიცე კერამიკული მასალები ბორის კარბიდისა სხვადასხვა დანამატებით, იაფი კარბოთერმული მეთოდით, სადაც საწყის პროდუქტებად გამოყენებულია მური და ბორის ანჰიდრიდი, ნახშირბადის ტეტრაქლორიდისა და ამორფული ბორის ფხვნილის ურთიერთქმედებით ავტოკლავში 600°C ტემპერატურაზე მეტალური ლითიუმის თანაობისას, ბორის მაჟავისა და პოლივინილ სპირტის ურთიერთქმედებით, ნაპერწყალურ პლაზმური სინთეზის მეთოდით, არგონის ატმოსფეროში რკალური დნობით, თვითგავრცობადი მაღალტემპერატურული სინთეზისა და ფსევდო იზოსტატიკური დაწნევის მეთოდით, სადაც საწყის კომპონენტებად გამოყენებულია Ti, B₄C და ნახშირბადის ფხვნილი, ბურთულოვანი წისქვილის გამოყენებით, სადაც ასევე საწყის კომპონენტებად გამოყენებულია Ti, B₄C და ნახშირბადის ფხვნილის ნარევი, კრიოგენული დაფქვისა SPEX და SPS მოწყობილობებთან კომბინირებით, არაჰიდროლიზური ზოლ-გელ მეთოდის გამოყენებით და შემდგომი მოწვით ამიაკის ატმოსფეროში. ბორის კარბიდი კვლავ ინარჩუნებს ლიდერის პოზიციას ჯავშან მასალებში, რომელსაც ახასიათებს

საუკეთესო კომბინაცია დაბალი სიმკვრივისა და მაღალი იუნგის მოდულის. ეს კომბინაცია უზრუნველყოფს მაღალი სიჩქარის მქონე ტყვიისადმი განსაკუთრებულად მაღალ გაჩერების ძალის წარმოქმნას. ბორის კარბიდი მიიღება ბორისა და კარბიდის ელემენტების ფხვნილის კარბოთერმული რეაქციით, 1500°C BCl_3 აღდგენით CH_4 ლაზერის მეშვეობით, CCl_4 , BBr_3 და Na ხსნარის დაბალ ტემპერატურული სინთეზით, თვითგანვრცობადი მაღალტემპერატურული სინთეზით, ბორის მჟავის გელის პიროლიზით [1]. სუფთა B_4C მიღება ძალზედ დიდ სირთულეს წარმოადგენს საკმაოდ მაღალი დნობის ტემპერატურის გამო. ამიტომ მიმართავენ სისტემაში სხვა ელემენტების დამატებას, რათა მოახდინონ შეცხოების ტემპერატურის დაწვევა. სრულყოფილად შეცხოებილი ბორის კარბიდის მიღება შესაძლებელია ცხლად დაწნეხვის მეთოდით მხოლოდ $2150-2200^{\circ}\text{C}$ -ზე, მაშინ როცა 96%-იანი სიმკვრის ნიმუში მიღებულია გაცილებით დაბალ ტემპერატურაზე SPS მეთოდის გამოყენებით. $\text{B}_4\text{C} + \text{Fe}$ 5,5% მოც. ნიმუშის შეცხოების ტემპერატურის დაწვევა ხდება რკინის დამატების ხარჯზე [4].

ეკონომიკური და ტექნოლოგიური თვალსაზრისით ყველაზე ოპტიმალურ მასალას ალუმინის ოქსიდი წარმოადგენს. ამდენად ალუმინი არის ყველაზე აქტიურად გავრცელებული ტიპის კერამიკა ჯავშანტექნიკის ინდუსტრიაში მიუხედავად მისი დაბალი სიმკვრივისა (3.95 გმ/სმ^3). ამ მასალას გააჩნია შედარებით მაღალი ფიზიკური თვისებები და მახასიათებლები, დაბალი ფასი და შესაძლებლობა წარმოებულ იქნას სხვადასხვა მეთოდებით, მაგ: ჩამოსხმით, დაწნეხვით, გაფრქვევით ფორმირებით, ყოველგვარი ძვირად ღირებული დანადგარების გამოყენების გარეშე და მარტივი პროცესებით. მაშინ როცა სხვა საჯავშნე მასალების (ბორიდები ნიტრიდები და მათი კომპოზიციები) მიღების მეთოდი უმეტესად ცხლად დაწნეხვაა, რაც საკმაოდ ძვირად ღირებული და არა ეფექტური მეთოდია. ასევე წნევის გარეშე შეცხოებით მიღებული მასალები, მაგ: სილიციუმის კარბიდი შესაძლებელია იყოს ნაკლებად ძვირი ვიდრე ცხლად დაწნეხილი თუმცა, მაინც მაღალია მათი ფასი რადგან, წარმოება მოითხოვს მაღალტემპერატურულ ღუმელში შეცხოებას სპეციალურ კონტროლირებად ატმოსფეროში.

რეაქცია-შეკავშირებული სილიციუმის კარბიდი, ბორის კარბიდი და ამ ტიპის სხვა კარბიდები ასევე ფართოდ გამოიყენება ჯავშან წარმოებაში მათი შედარებით დაბალი ფასისა და მაღალი მახასიათებლების გამო. ამასთანავე მარტივია ამ მასალებით დიდი გაბარიტების მქონე ნაკეთობების წარმოება [5].

ჯავშან მასალების წონის ეფექტურობის გაუმჯობესებისათვის შემუშავებულ უნდა იქნას ახალი ტიპის მსუბუქი მასალები. ფუნქციონალური გრადინეტული მასალების გამოყენება ასევე შესაძლებელია საჯავშნე წარმოებაში. აუცილებელია დადგინდეს თანაფარდობა შემადგენლობას, მაქანიკურ და ბალისტიკურ თვისებებს შორის და ამის მიხედვით შესაძლებელია დადგინდეს სასურველი მასალის კომბინაცია.

ტიტანის დიბორიდისა და ტიტანის სიტემა საკმაოდ კარგად ცნობილი მასალებია და კარგად აკმაყოფილებს ბალისტიკურ მოთხოვნებს. საკმაოდ ბევრი სამეცნიერო კვლევაა ჩატარებული ამ მასალის ცხლად იზოსტატური წნევითა და ნაპერწკლოვან პლაზმური შეცხოვით მისაღებად. ცნობილია მათი ურთიერთ შედარების კვლევების შედეგები.

ნაპერწკლოვან პლაზმური შეცხოვბისას, მსგავსად ცხლად დაწნევისა, საწყისი კომპონენტები თავსდება ყალიბში და შეხცობა ხორციელდება მაღალი წნევების ქვეშ. განსხვავებაა გახურების სიტემაში, სადაც ნჰს-ის დროს ტემპერატურა გამოიყოფა მხოლოდ ნიმუშში და არა გარედან მუშა კამერის გახურების გზით. მაღალი პულსირებადი დენი გაივლის ყალიბში მოთავსებულ ნიმუშში და მიმდინარე რთული პლაზმური პროცესების ხარჯზე გაცილებით სწრაფად ხდება სასურველი ტემპერატურის მიღწევა, მასალის ტემპერატურის თვითგანვრცობადი თვისებების წყალობით წუთების განმავლობაში მიიღება სრულად შეცხოვბილი ნიმუში. ნჰს მეთოდი ინარჩუნებს ლიდერობას სხვა მეთოდებთან შედარებით მცირე შეცხოვბის დროისა და დაბალი ტემპერატურული რეჟიმების წყალობით. რაც ახალი კომპლექსური მასალების მიღების და შესწავლის შესაძლებლობებს იძლევა. მოცემულ კვლევაში ნჰს მეთოდით მიღებული $SPS-(TiB_2)_{0.95}(Ti)_{0.05}$ უკეთესი მეანიკური და ბალისტიკური მახასიათებლები გააჩნია ვიდრე ცხლად იზოსტატური შეცხოვბით მიღებული $HIP-TiB_2$. მექანიკური თვისებები როგორებიცაა: სიმკვრივე, სისალე, სიმყიფე და სიმტკიცე ღუნვაზე, აღმოაჩნდა ნჰს ნიმუშს უფრო მაღალი. ასევე ბალისტიკური ტესტის შედეგად დადგინდა რომ HIP ნიმუში მეტად არასტაბილურია ჯავშან საწინააღმდეგო ტყვიის მიმართ [6].

რეაქცია-შეკავშირებული (რშ) სილიციუმის კარბიდის მისაღებად ტრადიციული მიღების მეთოდი მოიცავს კომპაქტირებული SiC -ს განჟღენთვას ნახშირბადისა და გადამდნარი სილიციუმის ნარევით. ხშირად თავისუფალი ნახშირბადი ფორმირდება ორგანული ფისების პიროლიზის შედეგად, რომელსაც შეიცავდა სილიციუმის კარბიდი. რეაქცია თავისუფალ ნახშირბადსა და გადამდნარ სილიციუმს შორის წარმოქმნის სილიციუმის კარბიდს მარცვლებს, რომლებიც დაილექება თავდაპირველ SiC ნაწილაკებზე, შეაკავშირებს მათა და შექმნის უწყვეტ კერამიკულ კარკასს. ტიპური რშ სილიციუმის კარბიდი ხასაითდება დაახლოებით 85 % ურთიერთშეკავშირებული SiC ნაწილაკებისაგან და თავისუფალი სილიციუმისაგან. მთავარი უპირატესობა ამ მეთოდით რშ სილიციუმის კარბიდის კომპოზიტის მიღების მდგომარეობს შედარებით დაბალ ტემპერატურაში (~ 1500 °C) ცხლად შეცხოვბასთან შედარებით. მისი უარყოფითი მხარეებია ა. შეუთავსებელი ბუნება პიროლიზის პროცესისადმი რაც ტოქსიკური გაზების გამოყოფით ხასაითდება. ბ. ნარჩენი სილიციუმის არსებობა ასუსტებს საბოლოო პროდუქტის მექანიკურ თვისებებს. მრავალი კვლევაა ჩატარებული ამ პრობლემის აღმოსაფხვრელად. ერთერთი მთოდია ბორის კარბიდის დამატებაა როგორც ნახშირბადის ალტენატიული წყარო. B_4C შედის რეაქციაში მდნარ სილიციუმთან და წარმოქმნის

რთულ კარბიდს B–C–Si. გარდა თავისუფალი სილიციუმის შემცირებული რაოდენობისა ამ მეთოდის უპირატესობა არის გაზრდილი მექანიკური თვისებები, კერძოდ სიმკვრივის შემცირება. რაც განპირობებულია კომპოზიციაში დაბალი სიმკვრივის ბორის კარბიდის დამატებით. წვრილმარცვლოვანი ბორის კარბიდის დამატება კიდევ უფრო ეფექტური გამოდგა ვიდრე მსხვილმარცვლოვანისა, რადგან ასეთი ფხვნილი აჩვენებს მაღალ სტაბილურობას მათი მაღალი ვეიბულის მოდულის ხარჯზე. და რაც მთავარია შემოთავაზებული მეთოდი ეკოლოგიურად სუფთაა და არ იწვევს მავნე ტოქსინების გამოყოფას [7].

გამჭვირვალე პოლიკრისტალური კერამიკების მიღება, რომელთა გამოყენება შესაძლებელი იქნება ტყვიაგაუმტარ მინის სახით, საკმაოდ პრობლემატური საკითხია. თუმცა მათი მაღალი მექანიკური თვისებები, მისაღები ფასი კომბინირებული სრულ გამჭვირვალეობასთან, შესაძლებლობას იძლევა კონკურენცია გაუწიონ მინებსა და მონოკრისტალურ საფირს. მაღალი გამჭვირვალეობის მისაღწევად აუცილებელია მიკროსტრუქტურის განსაკუთრებული კონტროლი და სინათლის სხივის გაბნევის გამომწვევი ნებისმიერი წყაროს აღმოფხვრა (მაგ: ჩანართები, ფორიანობა, დამატებითი არასასურველი ფაზები). სუფთა პოლიკრისტალური ალუმინის ოქსიდი წარმოადგენს ყველაზე ფართოდ გამოყენებად და შესწავლის ობიექტს ამ მიმართულებით. თუმცა გამჭვირვალეობის მიღწევა უფრო რთულია ვიდრე სხვა კუბური სტრუქტურის პოლიკრისტალებში. მისი სხივის ორმაგი გარდატეხის ბუნების გამო. მართლაც სინათლის სხივი არა მარტო ფორებზე განიბნევა, ასევე მარცვლების საზღვრებზე. დადგინდა რომ გაბნევა მაქსიმალურად მცირდება ფორიანობის 0.00% შემთხვევაში და მარცვალთა ზომების რაც შეიძლება შემცირებით. ასეთი ტიპის მიკროსტრუქტურის მიღება შესაძლებელია სხვადასხვა მეთოდებით. იყენებენ მადოპირებელ ელემენტებს (Mg, Y, La, Zr. . .) რაც იძლევა მარცვალთა ზომების შემცირებას. ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზი ასევე იძლევა საშუალებას დაბალ ტემპერატურებზე მცირე დროის განმავლობაში სრულად შეცხოვილ ნიმუშში შენარჩუნდეს წვრილმარცვლოვნება. მაღალ წნევაზე 500 MPa მიღებულია სრულად გამჭვირვალე ალუმინის ოქსიდი მარცვლოვნებით 645 nm დაახლოებით 1000°C. ცხადია ასეთი წნევის მიღწევა ნჰს-ის დროს შუძლებელია სტანდარტული გრაფიტის წნეხყალიბის გამოყენებით, ამდენად გამოყენებული იყო სპეციალური WC ყალიბი. გამოიყენება ასევე შეცხოვამდე წინასწარი ცივად დაწნევა, რაც ამცირებს ფორიანობას და ხელს უწყობს შეცხოვილი ნიმუშის სიმკვრივის გაზრდას, ამასთანავე მარცვლების მინიმალურ ზრდას [8].

ალუმინის ოქსიდის გარდა გამჭვირვალე პოლიკრისტალურ მასალად ასევე საკმაოდ ფართოდ გამოიყენება მაგნიუმის ალუმინატი შპინელი ($MgAl_2O_4$). ნაპერწკლოვან პლაზმური მეთოდის გარდა აქტიურად აწარმოებენ აცხლად იზოსტატური დაწნეხვითაც. ეს ორივე მეთოდი საშუალებას იძლევა გახურების სწრაფი რეჟიმების წყალობით პროცესი სწრაფად დასრულდეს. ნჰს შეცხოვა 1300°C-ზე გახურების

რეჟიმით 100 °C /წთ იძლევა საუკეთესო განჭვირვალობას, ხოლო დაწოლის წნევით 80 MPa განხორციელდა უშუალოდ მაქსიმალურ ტემპერატურაზე [9].

საუკეთესო მასალას წარმოადგენს TiC–TiB₂ კომპოზიცია თავისი სიმტკიცითა და მაღალტემპერატურული მდგრადობით. თუმცა საკმაოდ მაღალი დნობის ტემპერატურის გამო ამ მასალის ფორმირება საჭიროებს ხანგრძლივ მაღალტემპერატურულ შეცხობას. ეს პროცესი კი თავისთავად გულისხმობს არასასურველი მიკროსტრუქტურის ჩამოყალიბებას, მარცვლების ინტენსიურ ზრდას და მიღების პროცესის სიძვირეს. სწორედ ამიტომ აქტიურად მიმდინარეობს მუშაობა ახალი ტექნოლოგიის შექმნაზე, რომელიც მოგვცემს საშუალებას ერთის მხრივ შენარჩუნდეს შემცხვარი ნიმუშის ნანოკრისტალურობა და მაღალი მექანიკური თვისებები და ასევე მიღების პროცესი იყოს მარტივი და ეკონომიური [10]. ძალიან ბევრი ნაშრომია მიძღვნილი ამ სისტემის ფორმირებაზე SPS მეთოდის გამოყენებით, სადაც ეს პროცესი მიჩნეულია როგორც ერთერთი უალტერნატივო საშუალება ზემოთ მოყვანილი მიზნების მისაღწევად. შეცხობამდე Ti, B₄C და C ფხვნილების ბურთულოვან წისქვილში დაფქვა ხელს უწყობს ნანოკრისტალურობის შენარჩუნებასა და TiC-TiB₂ სისტემის ჩამოყალიბებას [11,12]. ეს სისტემა ასევე მიღებულია მაღალ ენერჯის ბურთულოვან წისქვილებში დაფქვით მიღებული ფხვნილების ცხლად იზოსტატიკური შეცხობით [13]. თვითგანვრცობადი მაღალტემპერატურული სინთეზითაა მიღებული TiB₂–Cu ფხვნილები, თუმცა ამ შემთხვევაში სირთულეს წარმოადგენს შეცხობა, რადგან კომპოზიციურ მასალაში შემავალ ფაზებს გააჩნიათ სხვადასხვა დნობის ტემპერატურები. ამდენად, ასეთ შემთხვევაშიც SPS მეთოდი გამოდგა უპირატესი, რომელიც იძლევა საშუალებას მივიღოთ სრულყოფილად შემცხვარი TiB₂–Cu სისტემის ნანოკომპოზიციური მასალა [14].

ტიტანის დიბორიდს TiB₂ გააჩნია კარგი თერმო მდგრადობა, მაღალი დნობის ტემპერატურა, ქიმიური ინერტულობა და მდგრადობა, ასევე კარგი თერმო და ელექტრო გამტარებლობა. ეს მასალა აქტიურად გამოიყენება ტიგელების, ელექტროდების, დამცავი დანაფარების, საჯავშნე მასალების, საჭრისების და ცვეთამედეგი დეტალების დასამზადებლად. იგი საკმაოდ რთული მისაღებია, რადგან გააჩნია დაბალი თვით-დიფუზიის კოეფიციენტი და როგორც წესი თხევადფაზური სინთეზი მიიღწევა მასზე სხვა მეტალების დამატებით. სინთეზი ხორციელდება 2000°C-ზე. ამ ტემპერატურაზე აღინიშნება მარცვლების მკვეთრი ზრდა, რაც იწვევს ნამზადში მიკრობზარების გაჩენას და მექანიკური თვისებების გაუარესებას. SPS მეთოდით Ti და Ti/TiB₂ კომპოზიტების შეცხობით მიიღება სრულყოფილად შემცხვარი ნიმუშები (შეცხობის რეჟიმებზე: 1500°C, 3წთ, 50მპა). დადგენილია ამ მეთოდის უპირატესობაც ცხლად დაწნეხვის მეთოდთან შედარებით [15]. მსხვილმარცვლოვანი ტიტანის დიბორიდი მიღებულია 1400°C-ზე 10 წუთის დაყოვნებით ასევე SPS მეთოდით. 10%-იანი MoSi₂ დამატებით უნდა მომხდარიყო თვისებების გაუმჯობესება, თუმცა ამ დამატებამ ვერ გამოიღო დამაკმაყოფილებელი

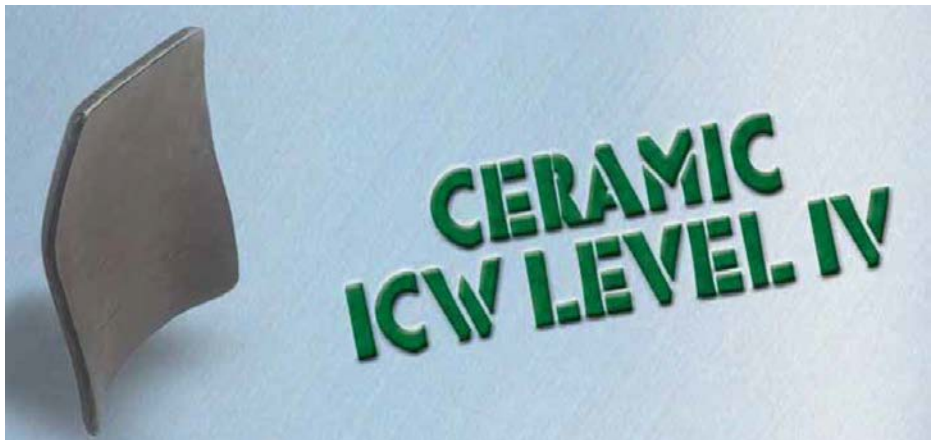
შედეგები ვერც შეცხოების რეჟიმების ოპტიმიზაციის მხრივ და ვერც მექანიკური თვისებების თვალსაზრისით. ამის მიზეზი შეცხოების პროცესში ჩამოყალიბებული საკმაოდ მყიფე $TiSi_2$ და $MoSi_2$ ფაზების იყო [16].

(Ti,Mo,W)(C,N) ბაზაზე არსებული კომპოზიციური მასალები წარმოადგენს საკმაოდ საინტერესო მასალას ფართო სპექტრის თვისებების გამო. მაღალი ცვეთამდეგობა, მაღალი ტემპერატურული სისალე, საუცხოო ქიმიური სტაბილურობა, მხურვალმდეგობა, დაბალი ხახუნის კოეფიციენტი და სხვა. მთელი რიგი კვლევებია მიძღვნილი ამ კომპოზიციის მისაღებად მათ შორის SPS მეთოდიც აქტიურად გამოიყენება ნანოკრისტალური შემცხოვილი ნიმუშების მისაღებად [17-24].

პროექტით გათვალისწინებული მისაღები კომპოზიციური მასალები განეკუთვნება აეროკოსმოსურ და საჯავშნე მასალებს. თუმცა მათი უნიკალური თვისებების გამო, შესაძლებელია ტექნიკის სხვა სფეროებშიც მათი გამოყენება. ცნობილია ამ მასალების მიღების სხვადასხვა ტექნოლოგიები. ეს ტექნოლოგიები ძვირად ღირებული და საკმაოდ რთულია. პროექტის ფარგლებში ჩვენ შევიმუშავებთ ახალ ტექნოლოგიას, რომელიც მოგვცემს ამ მასალების ნანოსტრუქტურული მდგომარეობით მიღებას. კომპოზიციური მასალების ნანოფხვნილების მისაღებად გამოყენებული იქნება თერმო-ქიმიური სინთეზი. შესაბამის კომპონენტთა მარილებიდან მომზადდება კომპლექსური და მეტალოორგანული ნაერთები. ამ ნაერთების მიღება იწარმოებს როგორც მარილთა ხსნარებიდან, ასევე მათი ნალღობებიდან. მარილთა ხსნარების მოსამზადებლად გამოყენებული იქნება უჟანგბადო ორგანული გამხსნელები. მიღებული კომპლექსური და მეტალოორგანული ნაერთების თერმოსინთეზი მოხდება $800-900^{\circ}C$ ტემპერატურაზე. თერმოსინთეზი ჩატარდება წყალბადის და არგონის გარემოში. გამოყენებული იქნება აგრეთვე ვაკუუმიც. ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე კომპოზიციური მასალების მისაღებად გამოყენებული იქნება ტიტანის ჰიდრიდი. გარდა ამისა ნანოკრისტალური კომპოზიციური მასალების ნანოფხვნილებისა და მასიური ნიმუშების მიღება ასევე ნანოსტრუქტურული მდგომარეობით, მოხდება მოდერნიზირებული SPS მოწყობილობის გამოყენებით. საწყისი კომპონენტების წინაწარ შერჩევის შემდეგ მოხდება ფხვნილის მოთავსება გრაფიტის წნეხ-ყალიბში. ფხვნილების მისაღებად გამოიყენება დაწნეხვის მცირე წნევა, ხოლო მასიური ნიმუშების მისაღებად კი მაღალი წნევები. სინთეზი SPS დანადგარზე წარმართება სხვადასხვა რეჟიმების გამოყენებით.

ქვემოთ წარმოდგენილია სახვადასხვა კომპანიების მიერ სხვადასხვა მასალების ფუძეზე შექმნილი საჯავშნე ფილები და ნაკეთობები.

სურ. 27-ზე წარმოდგენილია ოქსიდური კერამიკისაგან დამზადებული მრუდე ზედაპირის მქონე საჯავშნე ნაკეთობა. მისი ზომები $250\text{ მმ} \times 300\text{ მმ}$, ხოლო წონა კი $3,6\text{ კგ}$. ეს საჯავშნე ფილა წარმოადგენს IV კლასის ჯავშანს



სურ. 27. IV კლასის ოქსიდური კერამიკის ჯავშანნაკეთობა.

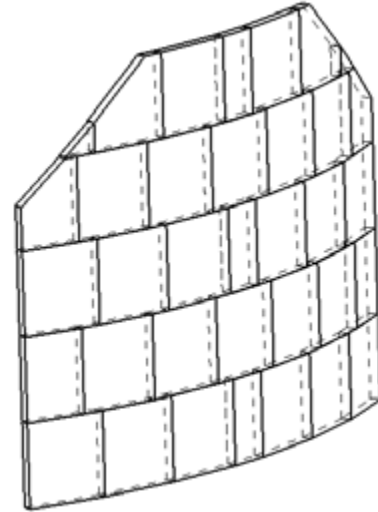
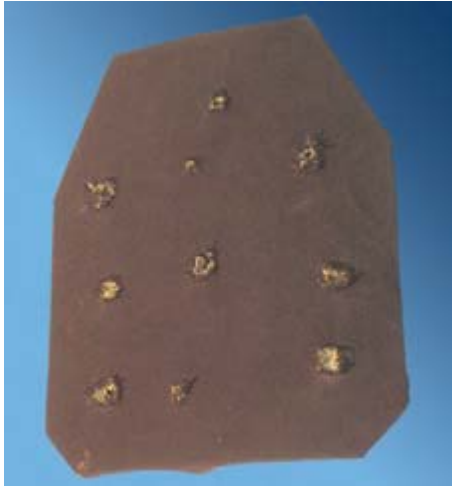
მზადდება ასეთი ტიპის სხვა ზომების ჯავშანნაკეთობები 200 მმ x 250 მმ, 200 მმ x 200მმ და 150 მმ x 200 მმ ფილებივც.

სურ.28-ზე ნაჩვენებია სხვადასხვა ფორმისა და ზომის ჯავშანფილები.



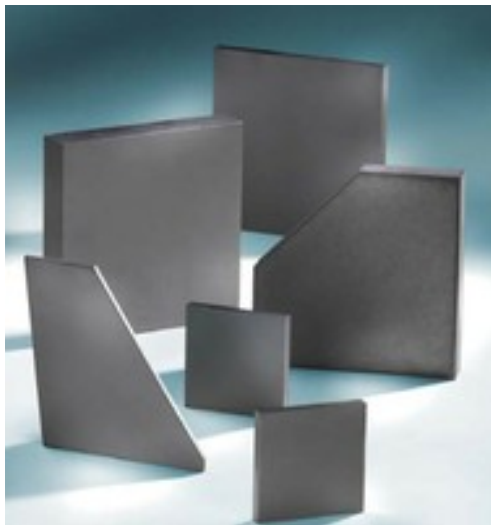
სურ.28. სხვადასხვა ფორმისა და ზომის ჯავშანფილები.

სურ.29-ზე ნაჩვენებია სამხრეთ აფრიკის რესპუბლიკაში დამზადებული MOH-9 ტიპის საჯავშნე ფილა ბალისტიკური გამოცდის შემდეგ. როგორც ვხედავთ ფილამ გაუძლო მრავალჯერად დარტყმას. აღნიშნული ჯავსანნაკეთობა არ არის მონოლითური ფილა. როგორც წესი მონოლითური ფილებია არ არიან მრავალჯერადი გამოყენების, ვინაიდან მათზე შესაბამისი ტყვიის მოხვედრისას განიცდიან რღვევას და შემდგომიმ დაცვა პრობლემატური ხდება. თუ კი ჯავსანნაკეთობა შედგენილი იქნება უფრო მცირე ზომის ფილებისაგან, მაშინ მას შეუძლია მრავალჯერადი დარდემებისგან დაცვა.



სურ. 29. MOH-9 ტიპის საჯავშნე ფილა ბალისტიკური გამოცდის შემდეგ.

საკმაო გამოყენება ჰქონდა სილიციუმის კარბიდმა ჯავშანაკეთობების მისაღებად. გამოყენებას პოულობს ალფა სილიციუმის კარბიდი. ნაკეთობის შედარებით დაბალტემპერატურაზე შეცხოვისათვის იყენებენ სილიციუმისა და ნახშირბადის ნარევს. ამ კომპონენტებს შორის მიმდინარე რეაქცია ხელს უწყობს სილიციუმის კარბიდის დაბალტემპერატურულ შეცხოვას. სურ. 30-ზე ნაჩვენებია Hexoloy® ტიპის ჯავშანაკეთობები.



სურ. 30. სილიციუმის კარბიდის ფუძის მქონე Hexoloy® ტიპის ჯავშანაკეთობები.

ალუმინის დიოქსიდისაგან შესაძლებელია დამზადდეს არა მარტო ბრტყელი ფილები არამედ სივრცითი ფორმის ნამზადებიც, როგორებიცაა მაგალითად ჩაფხუტები (სურ.31).



სურ. 31 . ალუმინის დიოქსიდის ჩაფხუტი.

საჯავშნე ნაკეთობების დასამზადებლად დიდი გამოყენება ჰპოვა ასევე Norbide® ტიპის ბორის კარბიდმა, როგორც ძალზე მსუბუქმა და მაღალი სისალის მქონე (რიგით მესამე) მასალამ.



სურ. 32. Norbide® მარკის ბორის კარბიდის მრუდე ზსდაპირის მქონე საჯავშნე ნაკეთობები.

ქვემოთ ნაჩვენებია კომპანია Saint-Gobain - ის მიერ წარმოებული სხვადასხვა საჯავშნე მასალები. ნაჩვენებია თუ სხვადასხვა ტექნოლოგიური რეჟიმებით მიღებული ერთიდაიგივე მასალა როგორ მრავალფეროვან მახასიათებლებს იძენს და შესაძლებელს ხდის მათ გამოყენებას სხვადასხვა მიზნებისათვის.

Saint-Gobain Ceramic Materials For Armor Protection

Physical Properties	Units	Hexoloy® Sintered	CRYSTAR® RB Reaction Bonded	Silit® SKD Reaction Bonded	Norbide® Hot Pressed	T196 Al ₂ O ₃	T198 Al ₂ O ₃	TZ3 Alumina Zirconia	Saphikon® Sapphire
Composition (Phases)		SSiC	SiSiC	SiSiC	B ₄ C	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ ZrO ₂	Sapphire
Grain Size	µm	4-10	N/A	N/A	8	N/A	N/A	N/A	N/A
Density	g/cm ₃	3.13	3.1	3.05	2.51	3.75	3.80	4.00	3.97
Hardness (Knoop 100 gram load)	kg/mm ₂	2800	N/A	N/A	2800	2000	N/A	N/A	2200
Flexural Strength 4pt. @ RT Test bar size 3 x 4 x 45mm (0.118" x 0.157" x 1.772")	MPa x 10 ⁶ lb/in ²	380 55	200	250	425	300	320	320	760-1035 110-150
Compressive Strength @ RT	MPa x 10 ⁶ lb/in ²	3900 560	850	850	3900 560	>2000	>2000	>2000	2000
Modulus of Elasticity @ RT	GPa x 10 ⁶ lb/in ²	410 59	300-380	300-380	440	300	380	340	435

NATO



Standard STANAG 4569	Type of weapon	Caliber	Bullet		Test condition		Protaurius Protection Level 1-3*	**
			Typ	Mass (gram)	Test range	Bullet velocity		
1	Rifle	7,62X51	M80 Ball	147 gr / 9,5 g	30 m	833 m/s	PPL2	TV
	Rifle	5,56X45	SS109, M193	62 gr / 4 g	30 m	900 m/s	PPL2	TV
2	Rifle	7,62X39	API BZ	120 gr / 7,8 g	30 m	695 m/s	PPL3	TV
3	Rifle	7,62X51	AP WC core	150 gr / 9,8 g	30 m	930 m/s	PPL3	TV
	Rifle	7,62X54R	B32 API	150 gr / 9,8 g	30 m	854 m/s	PPL3	TV
3+	M Machine Gun	12,7X99	M2AP	700 gr / 46 g	30 m	914 m/s	PPL	
4	H Machine Gun	14,5X114	AP / B32	988 gr / 64 g	200 m	911 m/s	PPL	
5	Automatic Canon	25 mm	APDS-TM-791		500 m	1258 m/s	PPL	

ჯავსან ნაკეთობების მიღების კვლევის საქმეში დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მათ ბალისტიკური მახასიათებლების დადგენას. გამოცდები უნდა მოხდეს შესაბამისი სტანდარტების მიხედვით. მაგალითისათვის ქვემოთ ნაჩვენებია ცხრილი ჯავშანნაკეთობების ნატო-ს სტანდარტით გამოცდის პარამეტრებით.

თანამედროვე შეიარაღებაში თანდათანობით უფრო მეტად იკიდებს ფეხს ჯავსანგამტანი ტყვიები. ასეთი ტყვიები თუ თავიდან მაღალი სიმტკიცის გულარსგან შესდგებოდა, ეხლა ის ძირითადად ვოლფრამის კარბიდსადა მისი ფუძის მქონე სალ შენადნობებისგან მზადდება. არსებობს ტყვიები, რომლების გულარსაც ურანი წარმოადგენს. სურ.33-ზე ნაჩვენებია ჯავშანგამტანი ტყვიების სხვადასხვა სახეობები.



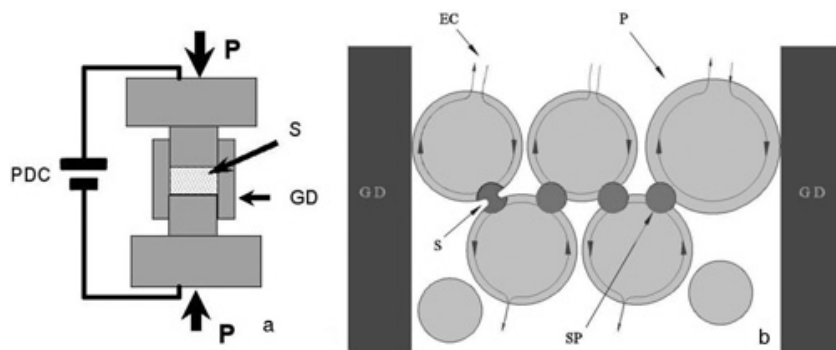
სურ.33. ჯავშანგამტანი ტყვიები

**კომპოზიციური მასალების ნანოფხვნილების მიღების ტექნოლოგიის
შემუშავება თერმოქიმიური და SPS მეთოდების გამოყენებით.**

ნანოტექნოლოგია და ნანომასალები, ბოლო დროს, მკვლევართა მნიშვნელოვან ყურადღებას იპყრობენ. ახალი ფიზიკური თვისებები, ნანომასალათა მიღების ტექნოლოგიები და მოწყობილობები ნანომეცნიერების განვითარების ინიცირებას ახდენენ. კვლევებში ჩართულია სხვადასხვა სფეროები, როგორებიცაა ფიზიკა, ქიმია, მასალათმცოდნეობა, საინჟინრო, მათ შორის მექანიკა და ელექტროტექნიკა, ელექტრონიკა და სხვა. შემუშავებულია მრავალი მეთოდი, როგორც არაორგანული, ასევე ორგანული ნანომასალების მიღებისა. ასე მაგალითად, პლაზმურ რკალური განმუხტვა მეტალური ნანოფხვნილების მისაღებად, ლაზერული, მათ შორის ქიმიური დაფარვის ტექნოლოგია ორთქლიდან, სპეციალური მასალების მისაღებად, მიკროტალღური პლაზმური სტიმულაციით წარმოებული დაფარვა სალი და მყიფე მასალების მისაღებად, სითხიდან ერთობლივი დაფარვის მეთოდი, რომელიც იძლევა საშუალებას ერთფაზა ნაერთების მიღებისა, ნაერთების მყარფაზოვანი თერმული დაშლა, მეტალთა ოქსიდური მასალების მისაღებად და სხვა მრავალი სპეციფიკური მეთოდები. მეტალთა ნანოფხვნილების მისაღებად შემუშავებული იყო სხვადასხვა მეთოდები, იმისდა მიხედვით თუ რა მიზნით და რა თვისებების მქონენი უნდა ყოფილიყვნენ მისაღები მასალები. ფართოდ გამოიყენებოდა ზოლ-გელ მეთოდი. მარცვლოვანების რეგულირება შესაძლებელია კამერაში გამოყენებული ინერტული აირის სახეობის, მისი წნევის, აორთქლების სიჩქარის და საფენის ტემპერატურის რეგულირებით. მუდმივი ან რადიოსიხშირული ველით გაფრქვევის გამოყენებით შესაძლებელია ძნელად დნობადი ლითონების ამორფული ფხვნილების მიღებაც კი, თუ საფენს არ გავახურებთ. ნანოზომის მარცვლოვანების მიღება შესაძლებელია ბურთულოვანი წისქვილების გამოყენებითაც, განსაკუთრებით სალი და მყიფე მასალებისა როგორებიცაა მაგალითად კარბიდები. თუმცა ამ დროს ადგილი აქვს ფხვნილის დაბინძურებას წისქვილის და ბურთულების მასალებისგან. მაგრამ, თუ გამოვიყენებთ სითხეებს, მაგალითად ეთანოლს და ფენოლს შეგვიძლია დაბინძურება მნიშვნელოვნად შევამციროთ.

მასალათ კომპაქტირებისას გზა მარცვლის ზრდის პროცესის თავიდან აცილებისა არის შემდეგი: შეცხოების პროცესების მართვა გარკვეულწილად შეზღუდულ დროში. ამ გზის რეალიზაცია შესაძლებელია დანადგარში, რომელიც ეფუძნება ნპს მეთოდს. მეთოდი შედარებით ახალია და მისი გამოყენება შეიძლება წვრილდისპერსული მიკროსტრუქტურის მქონე კომპოზიციური მასალების *in situ* მისაღებად და მათი სინთეზირებისათვის. მიუხედავად იმისა, რომ უკვე შემუშავებული და აგებულია ნპს მეთოდზე დაფუძნებული საწარმოო დანადგარები, ფიზიკური არსი მიმდინარე პროცესებისა ჯერ კიდევ არაა ბოლომდე ნათელი. ამიტომ, ყოველი ახალი მასალის მიღებისას ამ დანადგარის გამოყენებით, მეცნიერები კვლავ განაგრძობენ შეცხოების მეთოდების შესწავლას. დანადგარის სქემა ნახვენებია სურ.34-ზე. მაღალი სიდიდის მქონე პულსირებადი მუდმივი დენი გადის გრაფიტის ტიგელში მოთავსებულ ფხვნილში. ფხვნილში

გამავალი დენი ქმნის რკალს ფხვნილის ნაწილაკებს შორის რაც იწვევს პლაზმური პროცესისა და ნაწილაკებს შორის შეცხობის პროცესის დაწყებას (სურ. 34ბ). რკალი ნაწილაკების ზედაპირებს შორის იქმნება მხოლოდ დროის მცირე მონაკვეთში



სურ. 34. ნაპერწკლოვან პლაზმური სინთეზის დანადგარის (a) და შეცხობის პროცესის (b) სქემატური სახე: PDC – პულსირებადი დენის წყარო, S - ფხვნილი, P- დატვირთვა, GD -გრაფიტის წნეხ-ყალიბი, EC - ელექტრული დენი, s - ნაპერწკალი, sp - ნაპერწკალი-პლაზმა, p - ნაწილაკი.

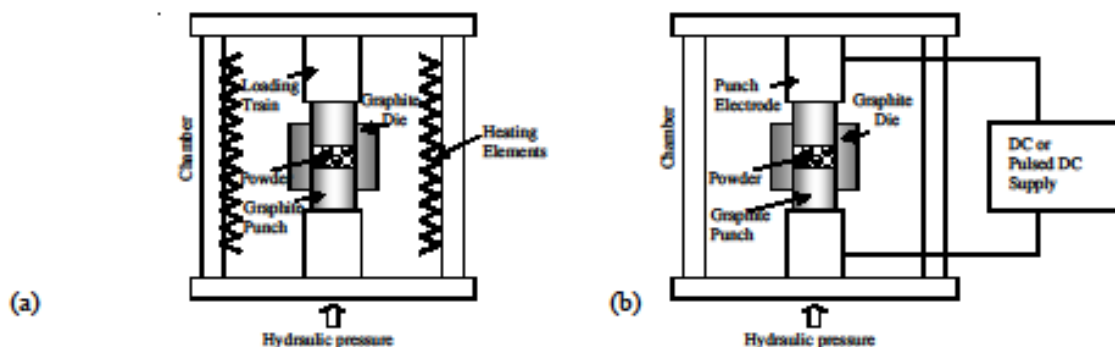
იმის გამო რომ სიხშირე პულსირებადი დენისა მაღალია. ეს მცირე პერიოდი სრულიად საკმარისია იმისთვის, რომ შეიქმნას მაღალი ტემპერატურა და შესაბამისად წარიმართოს შეცხობის პროცესი, მაგრამ არ არის საკმარისი იმისთვის, რომ ეს ტემპერატურა გავრცელდეს ნანოკრისტალურ ნაწილაკებში და აწიოს მათი ტემპერატურა. ამიტომ, რომ მთლიანი მასის ტემპერატურა რჩება დაბალი და ხელს არ უწყობს მარცვლის ზრდის პროცესებს, მაშინ როცა ნაწილაკების ზედაპირთა შეხების წერტილებში ტემპერატურა სრულიად საკმარისია შეცხობის პროცესების წარსამართად.

ჩვენმა წინასწარმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ ნპს მეთოდის გამოყენება არ არის ეფექტური არაგამტარი მასალებისთვის ვინაიდან ასეთ მასალებში ნაწილაკებს შორის რკალი არ წარმოიქმნება. ზოგიერთ დიელექტრიკულ მასალებში გამტარებლობის კომპენსირება ხდება მაღალ ტემპერატურებზე. გრაფიტის წნეხ-ყალიბში დენის გატარებით გამოიყოფა სითბო, რომელიც ახურებს ფხვნილს და მას გამტარუნარიანობას ანიჭებს. შემდგომ ხდება პლაზმური პროცესებისა და შესაბამისად შეცხობის პროცესების რეალიზება და ნაწილაკების ნანოკრისტალურობა შენარჩუნებულია. ცხადია, თუ გამოყენებული ფხვნილი მაღალ ტემპერატურაზე არ იძენს გამტარებლობას, მაშინ რკალურ-პლაზმური პროცესები ვერ განხორციელდება; შეცხობის პროცესის განხორციელებისთვის აუცილებელია მასის ტემპერატურის აწევა, მაგრამ ასეთ შემთხვევაში ნანოკრისტალურობას ვერ შევინარჩუნებთ. არსებობს აგრეთვე სხვა პრობლემაც, რაც დაკავშირებულია ნანოფხვნილების ნაწილაკების აგლომერაციასთან. ასეთი ფხვნილების გამოყენებისას რკალურ-პლაზმური პროცესები რეალიზებადია, მაგრამ არა ნანო ნაწილაკებს შორის, არამედ აგრეგირებულ ნაწილაკებს შორის და შესაბამისად, შეცხობის პროცესები მიდის

აგრეგირებულ ნაწილაკებს შორის. ასეთ შემთხვევებში აგრეგირებულ ნაწილაკებს შორის არსებული ფორები უცვლელი რჩება. ამის გამო მიღებული შეცხოვრილი პროდუქტი, მართალია, იქნება ნანოკრისტალური, მაგრამ მეტად ფორიანი. ცხადია, ასეთ მასალას ვერ ექნება მაღალი თვისებები. შეგვიძლია გამოვიყენოთ ინჰიბიტორები არა-აგრეგირებული ფხვნილების მისაღებად, მაგრამ, როგორც ზევით აღვნიშნეთ მათი დამატებაც გარკვეულ პრობლემებთანაა დაკავშირებული.

არსებული ლიტერატურის მიმოხილვა გვიჩვენებს, რომ ნაშრომები [25-30] ძირითადად ეხება ახალი მასალების მიღებას და მათი თვისებების შესწავლას, ხოლო გამოყენებული ახალი ტექნოლოგიის და პროცესის მექანიზმის აღწერა ნაკლებადაა მოცემული. ნაშრომში [31] ნახვენებია ნაპერწკლოვან პლაზმური მეთოდით შეცხოვრილი WC-6 % ZrO₂ ნანოკომპოზიტების კომპაქტირება და მიკროსტრუქტურა. აღნიშნულია, რომ ნპს მეთოდი, როგორც ერთ-ერთი სახეობა ველით აქტივირებული შეცხოვრის მეთოდისა, ეფექტურად შეიძლება გამოვიყენოთ სასურველი სტრუქტურის ნანოკომპოზიტების მისაღებად. ამ ტიპის კომპოზიტებისათვის შესაძლებელია შეცხოვრის ტემპერატურის 1700°C –დან 1300 °C –მდე დაწევა. ასევე შესაძლებელია მნიშვნელოვნად დაიწიოს შეცხოვრის ტემპერატურამ სხვა მასალებისთვისაც, როგორებიცაა W, AlN, Fe-Fe₃C, WC-Co, Nb-Al და სხვა. თუ გამოვიყენებთ ველით აქტივაციის პროცესს [32,33]. აღნიშნულია, რომ იყო შემუშავებული მრავალი პროცესი სადაც გამოყენებულია დენის გატარებით ფხვნილის კონსოლიდაციის ხელშეწყობა. პირველადი იდეა ფხვნილის წინაღობის გამოყენებით შეცხოვრისა ეკუთვნის ტეილორს. დაწეებული 1933 წლიდან იგი იყენებდა ამ მეთოდს სალი შენადნობების შესაცხოვრებად. 1944 წელს კრემერმა დააპატენტა მეთოდი - შეცხოვა ველის ხელშეწყობით. გასული საუკუნის 50-იანი წლებიდან ლენელი იყენებდა შედუღების აპარატის მსგავს მოწყობილობას მეტალური ფხვნილების ცხლად დაწნევისათვის. თანამედროვე ეტაპზე ელექტრული ველის ზემოქმედების გამოყენება მასალების ცხლად დაწნევის შეცხოვრიდან, წინაღობის გამოყენებით, გადავიდა მაღალი ენერჯიების, მაღალი სიჩქარეების მქონე პროცესების, დინამური მაგნიტური კომპაქტირების (DMC), ელექტრული განმუხტვით კომპაქტირების (EDC) და ველით აქტივირებული შეცხოვრის ტექნიკის (FAST) გამოყენებებზე. DMC და EDC მეთოდების გარდა დანარჩენ მეთოდებში ფხვნილში დენის გატარება იწვევს ჯოულის სითბოს გამოყოფას. FAST და EDC მეთოდების გამოყენებისას ფხვნილის აქტივირება ხდება ელექტრული განმუხტვების საშუალებით. ძირითადი განსხვავება FAST და EDC მეთოდებს შორის არის განმუხტვების რაოდენობა. თუ პირველში გამოიყენება მრავალჯერადი განმუხტვები, მეორეში მხოლოდ ერთჯერად განმუხტვას აქვს ადგილი. ცხადია ერთჯერადი განმუხტვა ვერ შესძლებს ფხვნილის სრულყოფილად შემჭიდროვებას ამიტომ ამ მეთოდში ფხვნილის საბოლოო კომპაქტირებისათვის გამოიყენება სხვა ენერჯა, მაგალითად მექანიკური, გამოყენებული დაწნევის სახით, ან თერმული, რომელიც მაღალ ტემპერატურებზე თავდ შექმნის განმუხტვებს. FAST ტექნოლოგია ცნობილია სხვადასხვა სახელწოდებებით. ასე მაგალითად ნაპერწკალურ პლაზმური შეცხოვა (SPS) ან პლაზმით აქტივირებული შეცხოვა (PAS), რომელიც შექმნილია იაპონიაში, იმპულსური ელექტრო-განმუხტვით კომპაქტირების

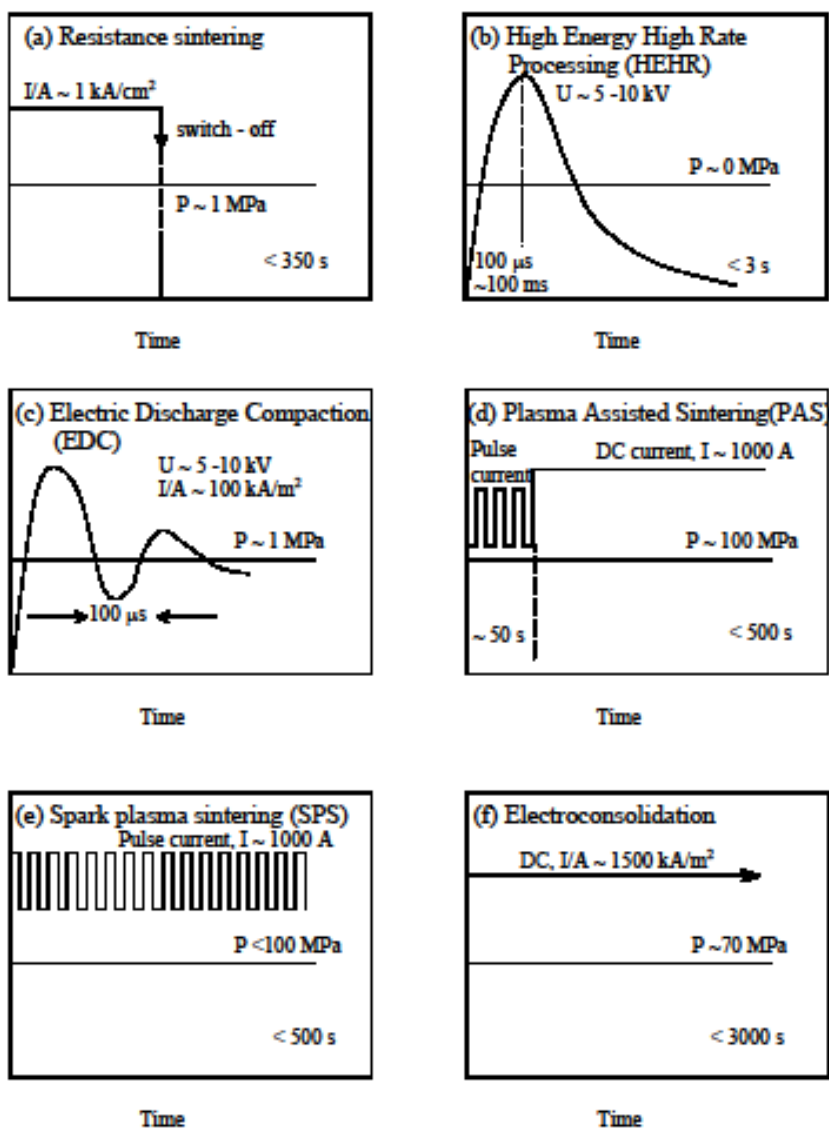
მოწყობილობა ან წნევის ქვეშ წინაღობითი ნაპერწკალური შეცხობა - კორეაში, იმპულსური ელექტრო-განმუხტვა წნევის გამოყენებით შექმნილი რუსეთში, პლაზმური წნევითი კომპაქტირება (PPC) – აშშ, პლაზმური კომპაქტირება – ბრაზილია. ყველა ამ მეთოდებს აქვთ საერთო პულსირებადი განმუხტვა და წინაღობითი შეცხობა. თვალსაჩინოებისათვის სურ. 35-ზე ნაჩვენებია ცხლად დაწნეხვის (HP) და ველით აქტივირებული შეცხობის მეთოდის (FAST) ტექნოლოგიური პროცესები, ხოლო სურ. 36-ზე კი ველით აქტივირებული შეცხობის მეთოდის განხორციელების ნაირსახეობები. როგორც სურათებიდან ჩანს ცხლად დაწნეხვის დროს ფხვნილს ენერგია შეცხობისათვის მიეწოდება გარედან გამახურებლის საშუალებით. FAST მეთოდის დროს კი ენერჯის გამოყოფას ფხვნილში უშუალოდ დენის გატარების შედეგად აქვს ადგილი. ამ მეთოდის სახესხვაობებიდან ყველაზე მეტ გამოყენებას პოულობს წინაღობის, ელექტრული განმუხტვით შეცხობის (EDS), მაღალი ენერჯის მაღალი სიჩქარის პროცესის (HEHR), პლაზმით განხორციელებული შეცხობის (PAS), ნაპერწკალურ პლაზმური (SPS) და შეცხობის ელექტრო კომპაქტირების მეთოდები.



სურ. 35. ტექნოლოგიური პროცესები: a) ცხლად დაწნეხვის (HP) და b) ველით აქტივირებული შეცხობის მეთოდი (FAST)

წინააღობით შეცხობის მეთოდი (a) იყენებს მუდმივი დენის გატარებას ფხვნილში მუდვი წნევის ან წნევის გარეშე პირობებში. როგორც წესი ფხვნილი წინასწარ განიცდის ცივ მდგომარეობაში კომპაქტირებას და შემდეგ ხდება დენის გატარება. ცხადია ამ დროს ფხვნილი უნდა იყოს ელექტრო გამტარებლობის მქონე. ამ მეთოდს ეხლა მხოლოდ ისტორიული მნიშვნელობა აქვს. მაღალი ენერჯის მაღალი სიჩქარის პროცესის (HEHR) და ელექტრო-მაგნიტური (b) მეთოდები დაფუძნებულია პულსირებადი ელექტრო და მაგნიტური ენერჯის გარდაქმნაზე მექანიკურ იმპულსში და ამ იმპულსის კონცენტრირებაზე კომპაქტირების ზონაში. ეს მეთოდი გამოყენებული იყო ელკაბირის მიერ 1980 წელს, ნანომარცვლოვანო ალუმინის ოქსიდის Al_2O_3 კომპაქტირებისათვის. კომპაქტირების შემდეგ მასალამ მართალია შეინარჩუნა ნანოკრისტალურობა მაგრამ მისი სიმკვრივე თეორიული სიმკვრივის მხოლოდ 82% შეადგენდა. ელექტრო განმუხტვით კომპაქტირება (EDC) და კაშკაშა ელექტრო განმუხტვით შეცხობის (EDS) მეთოდები იყენებს კონდენსტორის განმუხტვას (c). 1970 წელს ეს

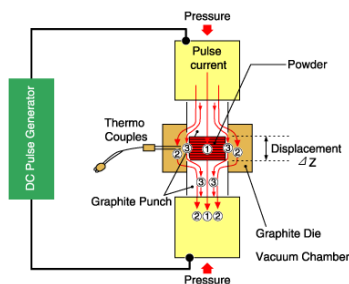
მეთოდი გამოიყენეს საიტომ და კლიენსმა, შესაბამისად ალუმინისა და ნიკელის ფხვნილების კომპაქტირებისათვის. ამ მეთოდით სარგებლობისას საჭიროა გარეშე დაწნეხვის გამოყენება. იდეა მეტალური ფხვნილების კომპაქტირებისათვის პულსირებადი დენის გამოყენებისა ეკუთვნის ინოუს - 1960 წელი. პლაზმით აქტივირებული შეცხობის (PAS) და ნაპერწკალურ პლაზმური შეცხობის (SPS) კომერციული მოწყობილობები გამოჩნდა შესაბამისად 1960 და 1990 წლებში. PAS მეთოდის გამოყენების დროს პულსირებადი დენი მცირე დროის შემდეგ გადადის მუდმივ დენში (d). SPS დროს კი პულსირებადი დენი გამოიყენება შეცხობის პროცესის ბოლომდე (e). ელექტრო კომპაქტირების დროს გამოიყენება მუდმივი დენი (f). ამ დროს ნიმუში თავსდება ყალიბში გრაფიტის გრანულებთან ერთად და ისე განიცდის დაწნეხვას. აქ გრაფიტის გრანულები



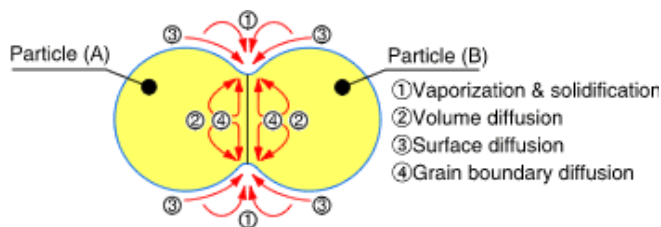
სურ. 36. ველის ზეგავლენით განხორციელებული შეცხობის მეთოდის ნაირსახეობები.

ასრულებენ სითხის როლს, რომლის საშუალებითაც ფხვნილს გადაეცემა წნევა და მეორეს მხრივ ის არის დენის გადამტანი, რომლის საშუალებითაც გამოიყოფა ჯოულის სითბო. მიუხედავად იმისა, რომ ამ დროს გამოყენებულია ერთდერძა დატვირთვა, ნიმუში განიცდის ყოველმხრივ დაწნეხვას. ნაპერწკალურ სინთეზის მექანიზმს ეხება ნაშრომი [34], რომელშიც აღნიშნულია ამ ტექნოლოგიური მეთოდის გარკვეული უპირატესობები. ტექნოლოგია იძლევა საშუალებას მივიღოთ მრავალი მასალა როგორც ამორფული ასევე ნანოკრისტალური სტრუქტურული მდგომარეობით. ნაშრომში ასევე არნიშნულია, რომ მიუხედავად იმისა, რომ არსებობს მრავალი თეორია პროცესის მიმდინარეობისა, ბოლომდე ნათლად მაიც არ არის ჩამოყალიბებული კომპაქტირების მექანიზმი. პროცესის დროს, დაბალი ძაბვის, მაღალი წნევის, მაღალი პულსირებადი დენის კომბინაცია იძლევა საშუალებას მაღალი სიჩქარით ენერჯის მიწოდებისა რაც იძლევა საშუალებას მაღალი სიმკვრივის ნიმუშის მიღებისა. პროცესის დროს შექმნილი ელექტრული ველი ასუფთავებს ფხვნილის მარცვალთა ზედაპირებს და ნაპერწკალურ პლაზმური პროცესების შედეგად გამოყოფილ სითბოსთან ერთად აძლევს სტიმულირებას ინტენსიური კომპაქტირებისათვის. ექსპერიმენტები ჩატარებული როგორც ელექტრულად გამტარ ასევე ელექტრულად არაგამტარ მასალებზე იძლევა იმის მტკიცების საშუალებას, რომ პლაზმური პროცესები წარმოიქმნება ნიმუშში არსებული გაზებში, მაღალი სიდიდის პულსირებადი დენის საშუალებით. ნიმუშში არსებული აღსორბირებული გაზები ნაპერწკლის საშუალებით განიცდიან იონიზაციას და გარდაიქმნებიან პლაზმად. პლაზმის წარმოქმნაში ასევე დიდ როლს თამაშობს ფხვნილის მარცვლებზე არსებული ოქსიდური ფირები. წარმოქმნილი პლაზმის შედეგად სუფთავდება მარცვლის ზედაპირები, რაც განაპირობებს დიფუზიური პროცესების ინტენსიურობას და შედეგად მიდის სწრაფი კომპაქტირება. თუმცა უნდა აღინიშნოს, რომ რაოდენობრივი გავლენა მაღალი სიდიდის პულსირებადი დენისა კომპაქტირებაზე დღესაც ბოლომდე არ არის შესწავლილი. ნაშრომში ასევე განხილულია შეცხობის დროს ნიმუშში ტემპერატურის განაწილება. ცხადია მას დიდი მნიშვნელობა აქვს ნიმუშის თვისებების ჩამოყალიბებაში. ტემპერატურის განაწილება სხვადასხვა ნაირია ელექტრულად გამტარ და არაგამტარ მასალებში. ნაშრომებში [35-42] განხილულია სხვადასხვა მასალების, როგორებიცაა ბორიდები, კარბიდები, სალი შენადნობები, კერამიკები, მეტალები და სხვა, ნაპერწკლოვანი პლაზმური სინთეზის მეთოდით მიღება და კვლევა. ნახვენებია, რომ ამ ტექნოლოგიის გამოყენება იძლევა საშუალებას მივიღოთ მაღალი მახასიათებლების მქონე მასალები ძალზე მცირე დროში და ნაკლები ენერჯის დანახარჯებით. საინტერესოა ნაპერწკლოვანი პლაზმური სინთეზის პიონერი კომპანიის SPS SYSTEX INC (Sumitomo Coal mining Co., Ltd და Sojitz Corporation გაერთიანება) წარმოდგენა ამ პროცესის მექანიზმზე. მათ ინტერნეტ გვერდზე (<http://www.scm-sps.com/index.html>) აღნიშნულია, რომ SPS ეფუძნება ელექტრული ნაპერწკალის განმუხტვის ფენომენს: მაღალი ენერჯის, დაბალი ძაბვის პულსირებადი ნაპერწკლის დენი, ფხვნილის ნაწილაკებს შორის, მომენტალურად ქმნის ნაპერწკალურ პლაზმას ლოკალიზირებულ მაღალ ტემპერატურასთან (ათეულ ათას გრადუსს, ცელსიუსის სკალით) ერთად, რომელიც ხელს უწყობს ოპტიმალურ თერმულ და ელექტროლიტურ დიფუზიას. SPS შეცხობის

ტემპერატურა დაბალიდან 2000 –მდე ფარგლებში 200-500 °C –ით ნაკლებია ვიდრე ჩვეულებრივი კონვენციური შეცხობის დროს. დნობა, აორთქლება და შეცხობა მთავრდება ძალზე მოკლე დროში, დაახლოებით 5-20 წუთი, გახურებისა და დაყოვნების დროის ჩათვლით. SPS პროცესი წნევით უზრუნველყოფილი პულსირებადი დენით შეცხობის პროცესია, რომელიც იყენებს მუდმივი დენის ჩართვა-გამორთვით აგზნებას. პულსირებადი დენის ჩართვა-გამორთვის მრავალჯერადი გამოყენება იწვევს, გამორთვის დროს, ნაპერწკალ პლაზმით მარცვლებს შორის გამოყოფილი ჯოჯოხის სითბოს გაწოვას მთელ ნიმუშში და მთელი ტემპერატურის გათანაბრებას. ვინაიდან მარცვლებს შორის ყოველთვის არის გარკვეული ღრეჩო, მათ შორის ხდება ნაპერწკალის განმუხტვა, რაც იწვევს ლოკალურად მაღალი ტემპერატურის წარმოქმნას. ადგილი აქვს აორთქლებას და დნობას მარცვალთა შეხების წერტილში, რაც განაპირობებს მარცვალთაშორის ყელის გაჩენას, ანუ ადგილი აქვს კონტაქტის შექმნას. ასეთი კონტაქტები იწვევს პლასტიკურ დეფორმაციას და იწვება ნიმუშის სიმკვრივის თანდათანობითი ზრდა. ნიმუშის სიმკვრივემ ამ პროცესის დროს შესაძლებელია 99% კი მიაღწიოს. ვინაიდან სითბოს გამოყოფას მხოლოდ მარცვლების ზედაპირზე აქვს ადგილი, მარცვალის და ნიმუშის ტემპერატურა კონტროლირებადია. პროცესი მიმდინარეობს მცირე დროის განმავლობაში და ამიტომ არა აქვს ადგილი მარცვლების მნიშვნელოვან ზრდას. ამით იქმნება საშუალება, რომ მასიური ნიმუშის მიღების დროს შევინარჩუნოდ საწყისი მასალის ნანოკრისტალურობა და ამორფულობაც კი. სურ.37 –ზე ნაჩვენებია პულსირებადი დენის გზა ნიმუშში, ხოლო სურ. 38 გვიჩვენებს შეცხობის პროცესში ნივთიერების მოძრაობის გზას.



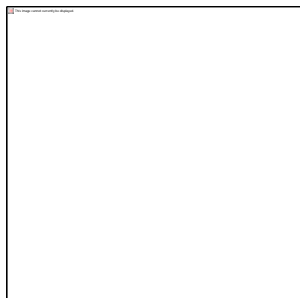
სურ.37. პულსირებადი დენისგზა



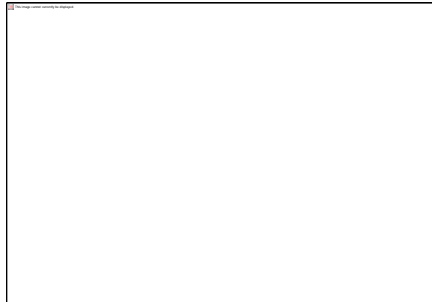
სურ.38. ნივთიერების მოძრაობის გზა

ზემოთ სურ.26–ზე ნაჩვენები იყო SPS პროცესის მიმდინარეობის მექანიზმი, სადაც თვალნათლივ ჩანდა მარცვლებს შორის ნაპერწკალის და პლაზმის წარმოქმნის და შეცხობის მიმდინარე 5 ეტაპი. პირველ ეტაპზე ადგილი აქვს თავისუფალი ელექტრონების წარმოქმნას, მეორე ეტაპზე ამ ელექტრონების საშუალებით გაზის იონიზაციას, მესამე ეტაპზე მარცვალთა ზედაპირიდან აორთქლებას და ლოკალურ დნობას, მეოთხე ეტაპზე ნაპერწკალით დარტყმით დაწნევას და მასალის აორთქლებული ნაწილაკების დაფრქვევას, მეხუთე ეტაპზე კი ადგილი აქვს თერმულ დიფუზიას, ყელის წარმოქმნას ნაწილაკებს შორის და პლასტიკურ დეფორმაციას ანუ კომპაქტირებას.

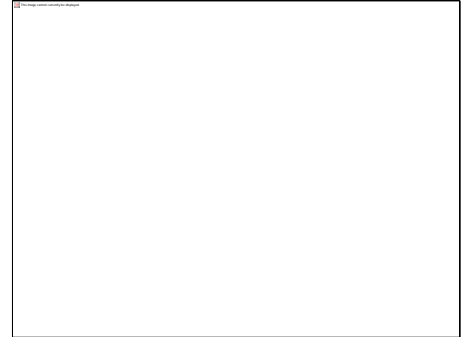
SPS SYSTEX INC კომპანიის მიერ წარმოებული, SPS მეთოდზე მომუშავე, მოწყობილობები ნაჩვენებია სურ.39 –ზე. კომპანია აწარმოებს როგორც სამეცნიერო კვლევებისათვის - SPS-511S, ასევე სამეცნიერო-საწარმოო - SPS-2050 და საწარმოო SPS-9.40 მოდელებს.



SPS - 511S



SPS – 2050



SPS-9.40

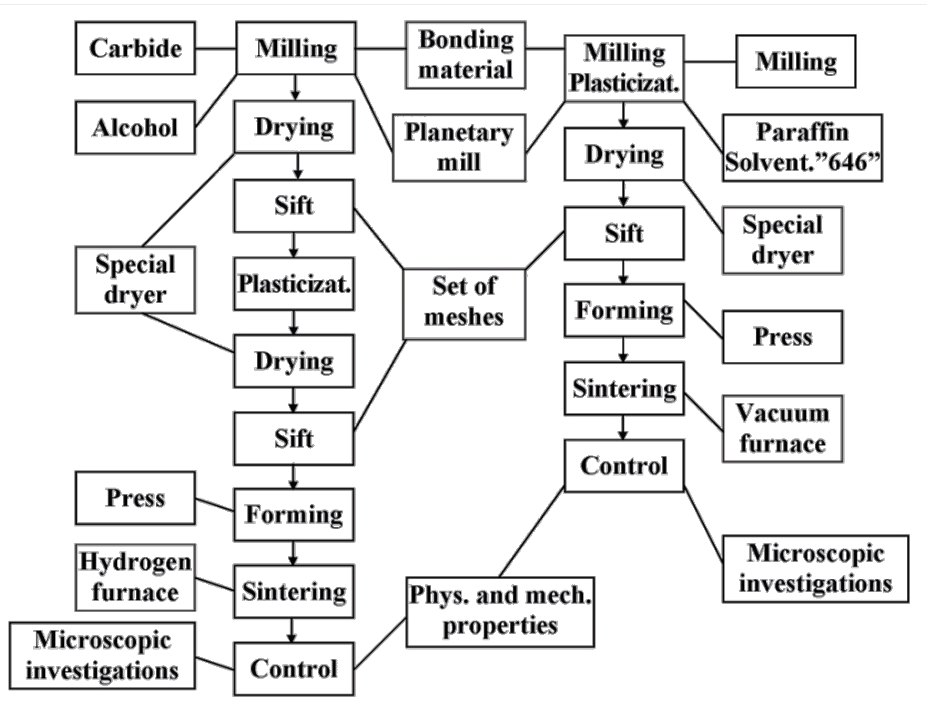
სურ. 39. SPS SYSTEX INC კომპანიის მიერ წარმოებული SPS მეთოდზე მომუშავე მოწყობილობები

როგორც ზემოთ აღნიშნულიდან ჩანს, SPS მეთოდი საკმაოდ პოპულარულია. მრავალი კვლევაა ჩატარებული ამ მეთოდის გამოყენებით და ნაჩვენებია მისი უპირატესობა სხვა მეთოდებთან შედარებით. გამოშვებულია ამ მეთოდზე დაფუძნებული მოწყობილობების საწარმოო მოდელებიც. თუმცა ლიტერატურაში გვხვდება საწინააღმდეგო მოსაზრებებიც. ასე მაგალითად ნაშრომში [43] დასაბუთებულია, რომ SPS პროცესის დროს არ წარმოიშვება პლაზმა. ცხადია თუ ეს სიმართლეა, მაშინ ის თავის სახელს ვერ ამართლებს და შეცხობის პროცესებიც სხვაგვარად მიმდინარეობს, ვიდრე ამას მკვლევართა დიდი უმრავლესობა წარმოგვიდგენს. ამ მეთოდით მიღებული მასალების მაღალი მახასიათებლები ან საექცოა ან ისინი უნდა გამოწვეული იყოს სხვა მიმდინარე პროცესებით. ჩვენს მიერ პროექტის ფარგლებში შექმნილი დანადგარის საშუალებით შევეცდებით ამ პროცესებში გარკვევას. ჩვენს მიერ ჩატარებულმა წინასწარმა კვლევებმა მოგვცეს ძალზე საინტერესო შედეგები [44]. ამიტომ მნიშვნელოვანია დამატებითი დეტალური კვლევა.

სალი შენადნობების მიღების ტრადიციულ ტექნოლოგიას წარმოადგენს ფხვნილთა მეტალურგიის მეთოდზე დაფუძნებული ტექნოლოგია, რომელიც მოიცავს კომპონენტთა ფხვნილების მიღებას, მათი საშუალებით სალი შენადნობების კაზმის მომზადებას, ფორმირებას, შეცხობას და კონტროლს. სქემატურად იგი გამოსახულია სურ.40–ზე. სალი შენადნობების დამზადების ერთერთი მნიშვნელოვანი ეტაპი ფხვნილის მომზადებაა. ჩვენს მიერ შემუშავებული იქნა ახალი ტექნოლოგია სალი შენადნობების ფხვნილის მომზადებისა. მიუხედავად იმისა, რომ მოდიფიცირებული ტექნოლოგია, აერთიანებს რა დაწვრილმარცვლოვნების და პლასტიფიცირების ოპერაციებს, მნიშვნელოვნად ამარტივებს ტექნოლოგიას და იწვევს საბოლოო

პროდუქტის თვისებების გაუმჯობესებას, პლასტიფიკატორის თანაბარი განაწილებისა და ფხვნილთა მარცვლების დაქანგვისაგან დაცვის გამო, იგი მაინც ვერ აღმოფხვრის იმ პრობლემას, რომელიც დაკავშირებულია ფხვნილთა დაწვრილმარცვლოვნება-შერევასთან. როგორც ცნობილია, სალი შენადნობები შესდგება სალი შემადგენელი ნაწილისაგან (კარბიდები, ბორიდები, ნიტრიდები, ოქსიდები და ა.შ.) და შემაკავშირებელი მეტალისგან. სალი შემადგენელი ნაწილი მყიფე მასალებია და ისინი დაწვრილმარცვლოვნებისას, განიცდიან რა მყიფე მსხვრევას, ღებულობენ ნანოზომებს. შემაკავშირებელი მეტალები კი როგორც პლასტიური მასალები, პლასტიური დეფორმაციის შედეგად დაწვრილმარცვლოვნებისას ღებულობენ ფოთლის მაგვარ ფორმებს. მართალია მიღებული ნაწილაკების სისქე ნანოზომებისაა, მაგრამ მათი ორი დანარჩენი ზომა ისევ მიკრონის რიგის რჩება და ცხადია სალ შენადნობთა კომპონენტების შერევისას მათ თანბარ განაწილებაზე ლაპარაკი ზედმეტია.

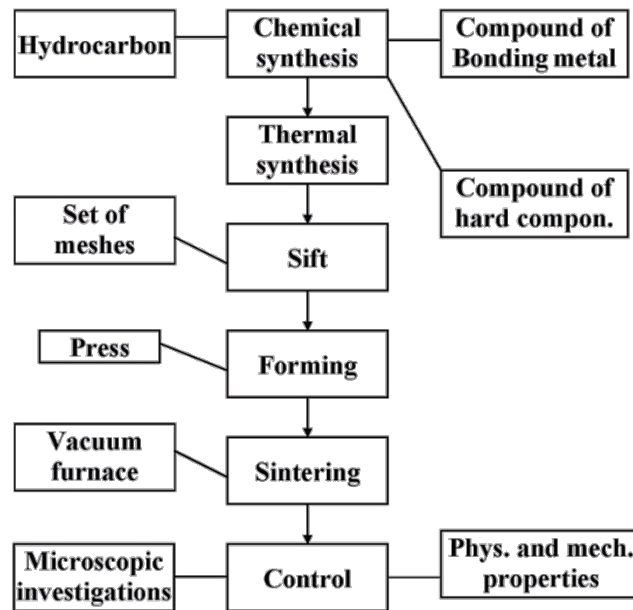
სალი შენადნობების ნანოკრისტალური ფხვნილების მიღების შემუშავებული ტექნოლოგიის (სურ.41) პირველ ეტაპზე მიიღებოდა ფხვნილები ჭარბი თავისუფალი ნახშირბადით. შენადნობთა მისაღებ საწყის მასალებში ნახშირბადის შემცველობის შემცირება არ იძლეოდა სასურველ შედეგს, ვინაიდან ადგილი ჰქონდა ოპტიმალური



სურ. 40. სალი შეადნობის წარმოების სტანდარტული ტექნოლოგია.

სტრუქტურის დარღვევას. წარმიქმნებოდა არასასურველი რთული კარბიდები და ინტერმეტალიდები. მეორეს მხრივ, აღმოჩნდა, რომ ზედმეტი თავისუფალი

ნახშირბადი ხელს უშლის მარცვლების ზრდას და ჩვეულებრივი ტექნოლოგიითაც კი შესაძლებელია შეცხოვრილი სალი შენადნობის მიღება ნანოკრისტალური სტრუქტურული მდგომარეობით. ასეთი შენადნობების მახასიათებლები სტანდარტულ შენადნობთა რიგის იყო. ნანოკრისტალურობით გამოწვეულ მახასიათებლების გაზრდას თან სდევდა ზედმეტი თავისუფალი ნახშირბადით გამოწვეული მახასიათებლების შემცირება. ჩატარებულმა კვლევებმა აჩვენეს, რომ შესაძლებელია საწყის კომპონენტებში ნახშირბადის რაოდენობის შემცირება ოპტიმალურამდე და მიუხედავად კაზმში არსებული რთული კარბიდებისა და ინტერმეტალიდებისა, ჩვენს მიერ შემუშავებული ნაპერწკალურ პლაზმური სინთეზის (ნპს) მოწყობილობის გამოყენებით მიიღება ნორმალური სტრუქტურის სალი შენადნობები.



სურ.41. ნანოკრისტალური სალი შენადნობების მიღების ტექნოლოგიური ციკლი

დაფქვის შემდეგ მიღებულ მასას აშრობენ, ცრიან, ურევენ პლასტიფიკატორს, ამზადებენ გრანულებს, წნეხავენ ნამზადებს წნეხ-ყალიბებში და აცხობენ მაღალტემპერატურულ წყალბადის ან ვაკუუმურ ღუმელებში. ბოლო ეტაპი კი მიღებული ნამზადების კონტროლია. ზომავენ ფიზიკო-მექნიკურ თვისებებს და ადგენენ საექსპლოატაციო მახასიათებლებს. მიღებული მასალების მარცვლოვანება 2-10 მკმ ფარგლებშია.

გარდამავალ მეტალთა კარბიდები, განსაკუთრებით კი ტიტანის კარბიდი, თავისი უნიკალური თვისებებით, ინტენსიური კვლევის ობიექტები არიან. ტიტანის კარბიდის წარმოების და მოხმარების ზრდამ იგი გადაქცია მყარი ტანის ფიზიკის საინტერესო და სამოდერნო ობიექტიდან, ფართო საწარმოო გამოყენების ობიექტად. ტიტანის კარბიდის ფუძეზე დამზადებულ ნამზადებს, რომლებიც გამოიყენებიან რაკეტმშენებლობაში, თვითმფრინავმშენებლობაში, ატომურ ენერგეტიკაში, მიკროელექტრონიკაში და სხვა, განსაკუთრებული მოთხოვნები წაყენება. სხვადასხვა მეთოდით მიღებულ ტიტანის კარბიდის გამოყენების შესაძლებლობა ამა თუ იმ სფეროში, განისაზღვრება რთული კომპლექსური თვისებებით. ერთ-ერთი ყველაზე მნიშვნელოვანი მათ შორის სტრუქტურული მდგომარეობაა. ელექტრონულ მრეწველობაში დიდი იმედებია დამყარებული ტიტანის კარბიდის გამოყენებაზე ინტეგრალურ სქემებში. ტიტანის კარბიდი ერთ-ერთ მნიშვნელოვან შემადგენელ კომპონენტს წარმოადგენს სალ შენადნობებში. თვით სალი შენადნობების მნიშვნელობა თანამედროვე ტექნიკაში ძალზე დიდია. მიუხედავად იმისა, რომ ტანამედროვე სალ შენადნობებში გამოყენების თვალსაზრისით ვოლფრამის კარბიდი ინარჩუნებს წამყვან როლს, ტიტანის კარბიდი და მისი ფუძის მქონე სალი შენადნობების გამოყენება მიმზიდველია მრავალი უნიკალური თვისებების გამო. ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობები მხოლოდ პლასტიურობის თვალსაზრისით ჩამორჩებიან ვოლფრამის კარბიდისიანებს, ხოლო ეს ნაკლოვანება შეიძლება დაიძლიოს ამ მასალების ნანოსტრუქტურული მდგომარეობის მიღებით. როგორც ცნობილია ფიზიკო-მექანიკური თვისებები ნანომასალებისა მნიშვნელოვნად განსხვავდება ჩვეულებრივის კრისტალური სტრუქტურის მქონე მასალებისგან, რაც გამოწვეულია ზედაპირული ფენების როლის მნიშვნელოვანი ზრდით საერთო ენერგეტიკულ ბალანსში, რაც თავის მხრივ იწვევს რადიკალურ ცვლილებებს სტრუქტურისა, ატომთა რხევის სპექტრისა დიფუზიურ და სხვა სატრანსპორტო პროცესებში. ნანოკრისტალური მოლიბდენისა და ვოლფრამის კარბიდები საუკეთესო კატალიზატორული თვისებებით ხასიათდებიან. ამ ხრივ საინტერესო იქნება ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის გამოყენებაც. ასევე მნიშვნელოვანია გამოკვლევების ჩატარება ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის გამოყენებისათვის სხვადასხვა ორგანულ მასალების იზომერიზაციის ქიმიურ რეაქციებში როგორც კატალიზატორისა ეკოლოგიურად სუფთა ბენზინის საწარმოებლად. ვოლფრამის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობების გამოყენება საჯავშნე მასალებში შეზღუდულია დიდი სიმკვრივის გამო. ამ მხრივ ძალზე მიმზიდველია ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობების გამოყენება განსაკუთრებით ჯავშანუილეტებში და საფრენ აპარატების დასაცავდ. თუ ნანოკრისტალური სალი შენადნობების მიღება ვოლფრამის კარბიდის ფუძეზე, ასე თუ ისე გადაწყვეტილია, ეს არ ითქმის ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალ შენადნობებზე, ვინაიდან ამ დროს მრავალი პრობლემა არის გადასაჭრელი. ამიტომ ამ ტექნოლოგიის დამუშავება

ძალზე მნიშვნელოვანია. მიუხედავად იმისა, რომ ზოგიერთი გარდამავალ მეტალთა კარბიდები და მისი ფუძის მქონე სალი შენადნობები მიღებულია ნანოსტრუქტურული მდგომარეობით, მაინც არის პრობლემები დიდი ზომის მქონე ნამზადების მიღებისას, ვინაიდან ამ დროს ადგილი აქვს შეცხობის დროის გაზრდას რაც იწვევს მარცვლოვანების ზრდასაც. ამის საწინააღმდეგოდ საჭირო ხდება ინჰიბიტორების დამატება. ეს კი ზოგჯერ არასაურველ შედეგებს იწვევს. შემუშავებული ტექნოლოგია მნიშვნელოვნად რთულდება. ატრიტორებში, ქიმიკო-მექანიკური მეთოდით ნანოკრისტალური მასალების მიღება დაკავშირებულია ძირითადად ორ პრობლემასთან. პროცესის ხანგრძლივობის გამო ადგილი აქვს მასალის დაბინძურებას ჟანგბადით და მარცვალთა აგლომერიზაციას. უკეთესი შედეგის მიღებაა შესაძლებელი ნანომასალების ქიმიური სინთეზირებით მიღებისას. რუტგერს უნივერსიტეტში (აშშ), შემუშავებული იქნა WC-Co ტიპის სალი შენადნობების მიღების ქიმიური მეთოდი ვოლფრამისა და კობალტის მარილთა წყალხსნარებიდან. გამომშრალი ნარევის კარბიდიზაცია მიმდინარეობდა კონტროლირებად CO/CO₂, CO/Ar ან CO/H₂ ატმოსფეროში. სამწუხაროდ ანალოგიური მეთოდის გამოყენება ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობებისათვის არ არის მიზანშეწონილი ტიტანის ჟანგბადთან აქტიურობის გამო. წყალხსნარებში სინთეზირებისას ადგილი აქვს Ti-O კავშირების წარმოქმნას და წყალბადის ან ინერტული აირის გარემოში პირობისას კი ტიტანის კარბიდის ნაცვლად წარმოქმნას TiO₂. ტიტანის კარბიდის მიღების მეთოდები აღწერილია ამერიკულ პატენტებში US3812239 და US4662215. პირველი პატენტის მიხედვით კარბიდწარმოქმნა მიმდინარეობს ნახშირწყალბადის და ტიტანის ჰალოგენიდის ორთქლში. პროცესი მიმდინარეობს რეაქტორში 150-200°C ტემპერატურაზე დამხმარე გაზის გამოყენებით. მეორე პატენტის მიხედვით კი ტიტანის კარბიდი წარმოიქმნება ტიტანორგანიკის და პოლიმერის ურთიერთქმედებით. პრობლემები იქმნება როცა საჭირო ხდება სალი შენადნობების მიღება დამატებითი კომპონენტების შეყვანის გამო. ამორფული ტიტანოკარბიდული მასალები იქნა მიღებული ტიტანის ტეტრაბენზიდის Ti(CH₂PH)₄ გამოყენებისას, მაგრამ ამ დროს მიღებული მასალები შეიცავენ თავისუფალ ნახშირბადს ჭარბი რაოდენობით, რაც უარყოფითად მოქმედებს მასლათა თვისებებზე. ნანომასალების მისაღებად გავრცელება პოვა მიღების ულტრაბერითმა ქიმიურმა მეთოდმა. მაღალი ლოკალური წნევები და ტემპერატურები განუზომელ მაღალ გაცივების სინქარესთან ერთად, ძალზე მიმზიდველს ხდის ამ მეთოდის გამოყენებას. ამ მეთოდით მიღებული ნანოკრისტალური მოლობდენის და ვოლფრამის კარბიდების კატალიზატორული თვისებები შესადარისია პლატინის ჯგუფის ელემენტებთან. მაგრამ ამ მეთოდის ნაკლოვანებაა რთული აპარატორული მოწყობილობა და მცირე წარმადობა. გარდა ამისა მიღებული კარბიდები დაბინძურებულია ჟანგბადით და საჭირო ხდება დამატებითი ოპერაციების ჩატარება გასუფთავების მიზნით.

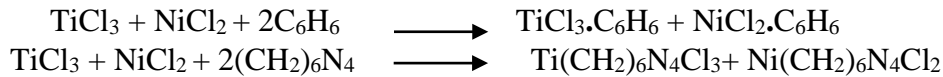
ნანოკრისტალური მასალების წარმოების ლაზერული და პლაზმური მეთოდები ძალზე ძვირად ღირებული, ენერგოტევადი და მცირე წარმადოვანი არიან, ამიტომ მათი გამოყენება მხოლოდ სფეციფიკურ შემთხვევებშია გამართლებული.

ჩვენს მიერ შემუშავებული ტექნოლოგია და მოწყობილობა ასევე იძლევა პრობლემის გადაწყვეტას ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობებისათვის. აქაც საჭიროა საწყის კაზმში ზედმეტი თავისუფალი ნახშირბადის შეყვანა, ვინაიდან სიმცირე იწვევს არასასურველი ფაზების წარმოქმნას. ზედმეტი ნახშირბადი ჩვეულებრივი შეცხოებისას ხელს უშლის შეცხოების პროცესს. არასასურველი ფაზები კი ამცირებს შენადნობთა მახასიათებლებს. ნპს მოწყობილობის გამოყენება იძლევა ოპტიმალურ შენადნობებს. ცხადია ნორმალური სტრუქტურის ნანოფხვნილისგან ნორმალური სტრუქტურის სალი შენადნობი მიიღება.

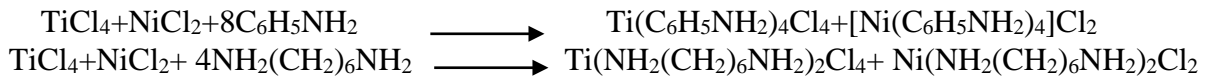
ვინაიდან სალი შენადნობების სალი შემადგენელი კომპონენტის დაწვრილმარცვლოვნება შესაძლებელია ნანოზომებამდე, სასურველი შედეგი შესაძლებელია მოგვცეს დაწვრილმარცვლოვნებული ფხვნილის დაფარვამ შემაკავშირებელი კომპონენტით. თუ კი მოხერხდება ნანოკრისტალური დანაფარების მიღება, მაშინ საშუალება გვექნება მთლიანობაში მივიღოთ ნანოკრისტალური სალი შენადნობების ფხვნილები. დაფარვის ერთ-ერთი გავრცელებული მეთოდია ქიმიური დაფარვა. ამ მეთოდის გამოყენებისას საჭიროა დასაფარ მასალის წინასწარი მომზადება: ზედაპირის გასუფთავება და გააქტიურება. აგრეთვე დაფარვის დროს კატალიზატორის და აღმდგენელი ქიმიური ნაერთის გამოყენება. როგორც გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, სალი შენადნობების სალი კომპონენტებს გააჩნიათ კატალიზატორული თვისებები და დამატებით ძვირადღირებული კატალიზატორების გამოყენებას არ საჭიროებენ. არ არის ასევე საჭირო ფხვნილთა დამატებითი გასუფთავება და გააქტიურება. კვლევებისას ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო სხვადასხვა ტიპის აღმდგენელები. სხვადასხვა აღმდგენელების გამოყენებით მიღებული სალი შენადნობის კაზმის ელექტრონული მიკრო-ფოტოგრაფიები. სურათებიდან ვიზუალურად ჩანს, რომ მიიღება საკმაოდ კარგი დანაფარები როგორც ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტისა და ჰიპოსულფიტის ასევე გოგირდმჟავა ჰიდრაზინისა და შაქრის გამოყენებით. მიუხედავად იმისა, რომ დაფარვის პროცესის დროს გამოიყენებოდა საკმაოდ დაბალი ტემპერატურები (50-70°C), რიგ შემთხვევებში გაძნელებული იყო ნანოკრისტალური დანაფარების მიღება. როგორც შემდგომმა გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, ასეთი კაზმისგან მიღებული შეცხოებილი სალი შენადნობები არ გამოირჩევიან მაღალი მახასიათებლებით. აღმოჩნდა, რომ დაფარვისას შემაკავშირებელ კომპონენტს თან მისდევდა მინარევები, ძირითადად აღმდგენელისგან, ფოსფორი, გოგირდი, ბორი, ნახშირბადი და სხვა. ეს მინარევები მასიური ნამზადების ზედაპირული დანაფარებისათვის მავნე არ არის, მაგრამ სალი შენადნობებისათვის მიუღებელი აღმოჩნდა. ამრიგად, როგორც ვხედავთ, აღნიშნული ტექნოლოგიები ვერ იძლევა სასურველ შედეგებს. ამ ტექნოლოგიებით მიღებული

სალი შენადნობები ხასიათდებიან შედარებით მსხვილმარცვლოვანი სტრუქტურით (რამოდენიმე მიკრონის რიგის) ამიტომ შემუშავებული იქნა ახალი ტექნოლოგია ნანოკრისტალური სალი შენადნობების ფხვნილის მისაღებად. ეს მეთოდი ეფუძვნება თერმოქიმიურ სინთეზს. ცხადია, რომ დისპერსიული სისტემის მიღებისათვის საჭიროა დაბალტემპერატურული სინთეზის ჩატარება. ასეთი სინთეზი შესაძლებელია განხორციელდეს შესაბამისი ქიმიური ნაერთების მიღებით (ქიმიური სინთეზი) და მათი შემდგომი პიროლიზით (თერმული სინთეზი). კაზმის მიღების ამ ეტაპის შემდეგ სალი შენადნობის მიღების ტექნოლოგიური სქემა ანალოგიურია სტანდარტულია მხოლოდ იმ განსხვავებით, რომ ამ დროს აღარ არის საჭირო კაზმის დამატებითი პლასტიფიცირება, ვინაიდან ნანოკრისტალური შემაკავშირებელი სალი შენადნობისა ხელს უწყობს წნეხადობას. ქიმიური სინთეზი შედარებით მარტივად მიმდინარეობს შესაბამისი ქლორიდების გამოყენებისას. შესაძლებელია ჟანგბადიანი ნახშირწყალბადების გამოყენებაც ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობების მიღების გარდა. თუ კი კარბიდული მასალების მათ მისღებ საწყის მასალებს დაუმატებთ სალი შენადნობების შემაკავშირებლის შესაბამის ქიმიურ ნაერთებს, მაშინ კარბიდებთან ერთად მიიღება მეტალური ნაერთებიც და ამრიგად მზად გვექნება სალი შენადნობების ნანოკრისტალური ფხვნილი. ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევების საფუძველზე შესაძლებელია მივიღოთ Ti, Mo, W, Ni მეტალოორგანული და კომპლექსური ნაერთები, შესაბამისი რეაგენტების ხსნარებისა და ნალღობების გამოყენებით. მიღებული ნაერთები რენტგენომორფულები არიან. ამიტომ ცალსახად მტკიცება ამათუ იმ ნაერთების წარმოშობისა საკმაოდ რთულია. წარმოქმნილი ნაერთის შესახებ ვმსჯელობთ რეაქციის თანმდევი პროცესებისა და ელემენტური ანალიზის მიხედვით. ვიყენებთ აგრეთვე დერევატოგრაფიულ და სპექტრალურ ანალიზს. მიღებული ნაერთების ვარგისიანობის შესახებ უტყუარ პასუხს იძლევა მათი თერმოსინთეზი. სალი შენადნობის კაზმი უნდა შეიცავდეს ვოლფრამის კარბიდის, მოლიბდენის კარბიდის, ტიტანის კარბიდის ან ტიტან-მოლიბდენ-ვოლფრამის რთული კარბიდების და ნიკელის ნანოფხვნილებს. ერთერთი მეთოდი კარბიდების მიღებისა იყო კარბოცენური პოლიმერების (ზოგადი ფორმულა $(-CH_2-CRH-)_n$) გამოყენება. შესაბამის ნახშირწყალბადოვან გამხსნელში გახსნილ პოლიმერს ემატებოდა სალი შენადნობის სალი კომპონენტის შესაბამისი ნაერთი. მაგალითად, ტიტანის კარბიდისათვის $TiCl_3$, $TiCl_4$, $(NH_4)_2TiF_6$, ხოლო ვოლფრამის კარბიდისათვის WCl_6 , მოლიბდენის კარბიდისათვის კი $MoCl_5$. შემდგომ შემაკავშირებლისათვის ემატებოდა $NiCl_2$. ასევე წარმატებული აღმოჩნდა მხოლოდ გამხსნელის გამოყენებაც. ვინაიდან ორგანული გამხსნელები, შეიცავენ რა ნახშირბადს საკმაო რაოდენობით, იძლეოდა საშუალებას სრულყოფილი კარბიდის წარმოქმნისა. ხსნარში $NiCl_2$, დამატება შემდგომი გამოწვით უკვე ნანოკრისტალურ სალი შენადნობის ფხვნილს იძლევა. ნანოკრისტალური ფხვნილები მიღებული იქნა აგრეთვე აცეტილენ შემცველი ნახშირწყალბადების (ფენილაცეტილენი, მეთილაცეტილენი, პენტინ-1, გექსინ-1) გამოყენებით. ცხადია აქაც სალი შენადნობის ფხვნილის მისაღებად საჭირო იყო სარეაქციო არეში დამატებით ხსნარში $NiCl_2$ შეყვანა და ამოშრობის შემდეგ მიღებული მასის დაბალტემპერატურული

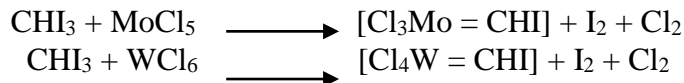
პიროლიზი. ტიტანის და ნიკელის ქლორიდების შესაბამისად ბენზოლთან და უროტროპინთან ურთიერთქმედებით მიღებული კომპლექსური ნაერთების პიროლიზი 800°C ტემპერატურაზე იძლევა საშუალებას TiC-Ni სისტემის სალი შენადნობების ნაწი ფხვნილების წარმოქმნისა.



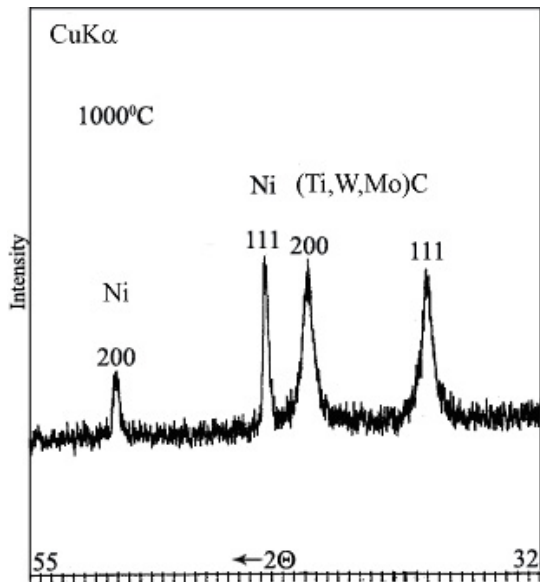
ასევე შესაძლებელია ნანოკრისტალური ფხვნილების მიღება ტიტანის ტეტრაქლორიდის, ნიკელის ქლორიდისა და ამინების ურთიერთქმედებით.



ჩვენს მიერ მიღებული იყო მეტალოორგანული ნაერთები იოდოფორმის ურთიერთქმედებით მოლიბდენის პენტაქლორიდთან და ვოლფრამის ჰექსაქლორიდთან 100-110°C ტემპერატურაზე. ცხადია სარეაქციო არეში ნიკელის, რკინის ან კობალტის ქლორიდის დამატება შესაძლებლობას გვაძლევს მივიღოთ კაზმი სალი შენადნობების ნაწი ფხვნილების.

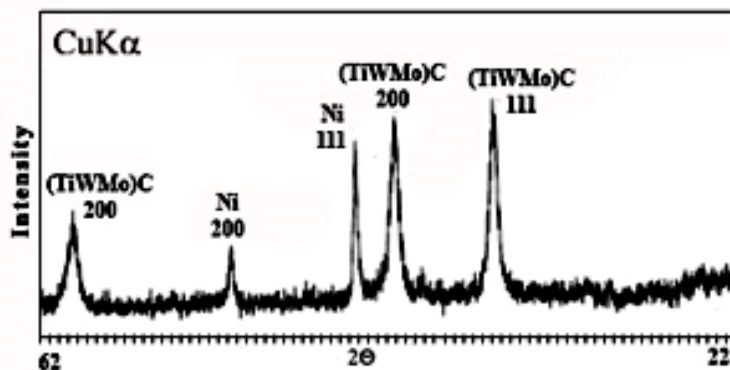


რენტგენოდიფრაქციული კვლევა მიღებული ნაწი ფხვნილებისა ადასტურებს, რომ რეალურად არის შესაძლებელი, სალი შენადნობის კომპონენტა ჩვენს მიერ ქიმიურად სინთეზირებული კომპლექსური ნაერთების თერმოსინთეზით, სალი შენადნობების ნანოკრისტალური ფხვნილების წარმოქმნა. კომპლექსური ნაერთების ქიმიური სინთეზი შესაძლებელია არა მარტო ხსნარების გამოყენებით არამედ შესაბამისი ნაერთების ნალღობების გამოყენებითაც. ერთერთ საინტერესო შემადგენლობას წარმოადგენს $\text{TiH}_2 - \text{NiCl}_2 - \text{WO}_3 - \text{MoO}_3 - \text{C}$ (ჭვარტლი) ნარევი. მისი თერმოსინთეზი იძლევა (Ti,W,Mo)C-Ni სისტემის სალი შენადნობის ნაწი ფხვნილს (სურ.42). დიფრაქტოგრაფია გვიჩვენებს, რომ წარმოქმნილი ფხვნილი ორფაზიანია. ერთი ფაზა ტიტან-მოლიბდენ-ვოლფრამის რთული კარბიდა, ხოლო მეორე ფაზა კი ნიკელს წარმოადგენს. დიფრაქციული მაქსიმუმების გაგანიერება მიუთითებს ფხვნილის ნანოკრისტალურობაზე.



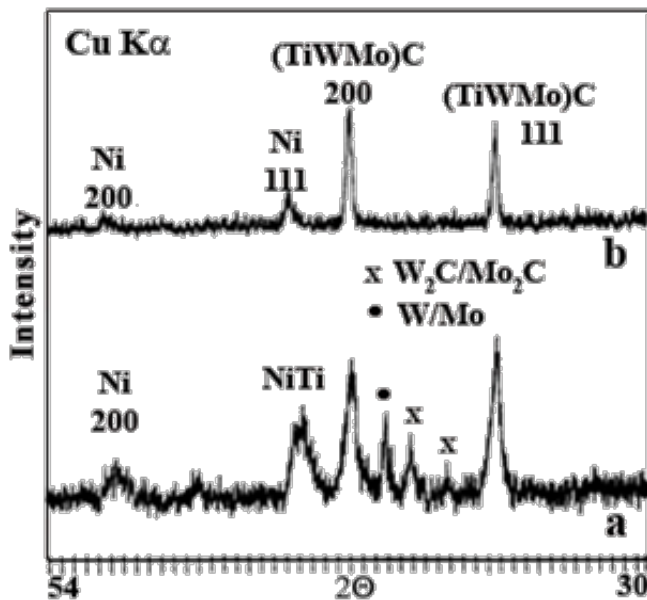
სურ. 42. ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე ნანოკრისტალური სალი შენადნობის ფხვნილის რენტგენოდიფრაქტოგრამა.

სურ.43-ზე ნაჩვენებია რენტგენოდიფრაქტოგრამა მექანო-ქიმიური მეთოდით სინტეზირებული სალი შენადნობის ნანოფხვნილისა. ბურთულოვანი წისქვილის სარეაქციო არეში მოთავსებული იყო სუფთა მეტალები და საჟა შესაბამისი თანაფარდობით Ti:W:Mo:C= X:Y:Z:Q. სინთეზირების პროცესი დასრულებისათვის სჭირო იყო რამოდენიმე ათეული საათი.



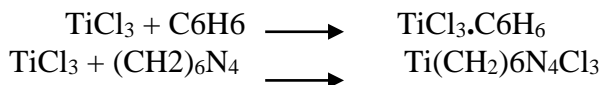
სურ.43. რენტგენოდიფრაქტოგრამა მექანო-ქიმიური სინთეზით მიღებული (Ti,Mo,W)C-Ni ტიპის სალი შენადნობის ნანოკრისტალური ფხვნილისა.

ნანოკრისტალური სალი შენადნობების ფხვნილების მიღებისათვის საჭიროა ოპტიმალური ტექნოლოგიური რეჟიმების დაცვა, წინააღმდეგ შემთხვევაში ადგილი აქვს დამატებითი ფაზების წარმოქმნას, რასაც შენადნობთა მახსითებლების გაუარესებასთან მივყავართ. საილუსტრაციოდ ქვემოთ მოყვანილი რენტგენული დიფრაქტოგრამები (სურ. 44).

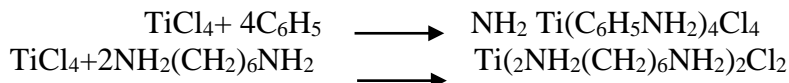


სურ.44. რენტგენოდიფრაქტოგრამები (Ti,Mo,W)C-Ni სალი შენადნობის ნანო-კრისტალური ფხვნილებისა დარღვეული (a) და ნორმალური სტრუქტურით (b).

დაშლისას წარმოიქმნება დისპერსიული ტიტანი, დაუყანგავი ზედაპირით, რომელიც აქტიურად ურთიერთქმედებს ტიტანის ტეტრაქლორიდის ორთქლთან ტიტანის სამქლორიდის წარმოქმნით. ტიტანის სამქლორიდის ურთიერთქმედებით ბენზოლთან ან უროტროპინთან შესაძლებელია შესაბამისი კომპლექსური ნაერთების მიღება:



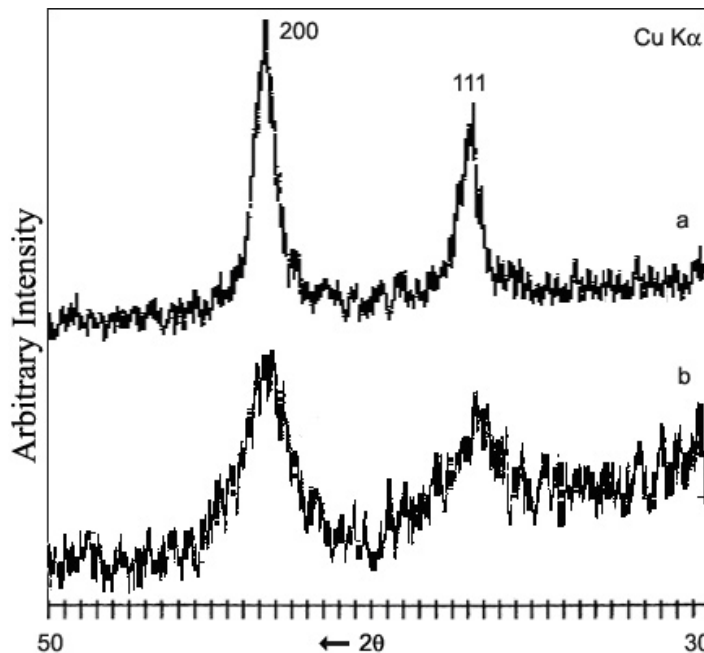
მიღებული კომპლექსური ნაერთების პირობიზი 300-800°C ტემპერატურაზე იძლევა საშუალებას ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის წარმოქმნისა. ასევე არის შესაძლებელი მივიღოთ ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდი ტიტანის ტეტრაქლორიდიდან მიღებული კომპლექსური ნაერთებიდან.



ტიტან-პოლიმერი-გამხსნელი სიტემის კვლევამ გიჩვენა, რომ თერმოქიმიური სინთეზი იძლევა ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის მიღების საშუალებას. მაგრამ მიღებული კარბიდი აღმოჩნდა დაბინძურებული ზედმეტი თავისუფალი ნახშირბადით. პოლიმერის სახით გამოიყენებოდა: პოლიიზობუთინელი, პოლოსტიროლი, პოლივინილქლორიდი, კაუჩუკი და სხვა. პოლიმერის რაოდენობის

შემცირება, როგორც მიზეზისა ჭარბი თავისუფალი ნახშიბადის წარმოქმნისა, სასურველ შედეგს ვერ იძლევა. პოლიმერის რაოდენობის მნიშვნელოვანი სიდიდით შემცირებისას, პოლიმერი ვეღარ მაგრდება გელში და გამოიყოფა თავისუფალი სახით ხსნარში. ამით ირღვევა კარბიდის კომპონენტთა თანაბარი განაწილება და ხშირად თერმოქიური სინთეზი იწვევს საბოლოო პროდუქტში ტიტანის ორჟანგის გაჩენას.

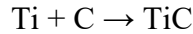
როგორც ზემოთ ავღნიშნეთ, ნანოკრისტალური კარბიდების მისაღებად საჭიროა, ქიმიური სინთეზით მივიღოთ შესაბამისი კომპლექსური ნაერთები, ხოლო შემდგომი თერმოსინთეზით კი თვით ნანოკრისტალური კარბიდები. სურ. 45-ზე ნაჩვენებია რენტგენული დიფრაქციები ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდისა რომლებიც სინთეზირებული იქნა ტემპერატურაზე $Ti(CH_2)_6N_4Cl_3$ და $TiCl_3 \cdot C_6H_6$ კომპლექსური ნაერთების გამოყენებით. თვით ეს ნაერთები კი შესაბამისად ტიტანის ქლორიდისა უროტროპინთან $(CH_2)_6N_4$ და ბენზოლთან C_6H_6 ურთიერთქმედების შედეგად იქნა სინთეზირებული. დიფრაქციული პიკების გაგანიერება მიუთითებს მათ აშკარა ნანოკრისტალურობაზე.



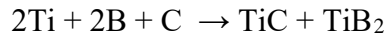
სურ.45. რენტგენოდიფრაქციული სურათი ტიტანის კარბიდისა სინთეზირებული კომპლექსური ნაერთებიდან: a) $Ti(CH_2)_6N_4Cl_3$, b) $TiCl_3 \cdot C_6H_6$.

ტიტანის კარბიდის მიღება შესაძლებელია უშუალოდ შემადგენელი კომპონენტების ტიტანის ფხვნილისა და ნახშირბადის ურთიერთქმედებით. მართალია მის მისაღებად ჩვეულებრივი მეთოდით სინთეზირებისას მაღალი ტემპერატურები და საკმაოდ დიდი დროა საჭირო, მაგრამ ჩვენს მიერ შემუშავებული ტექნოლოგიით,

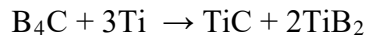
ნაპერწყალურ პლაზმურ სინთეზის მეთოდის გამოყენებისას პროცესი საკმაოდ მარტივად ხორციელდება. ვინაიდან პროცესში მხოლოდ შემავალი კომპონენტები ფიგურირებენ ნაერთი საკმაოდ მაღალი სისუფთავისაა. დაბალი საერთო ტემპერატურის გამოყენების გამო მიღებული ფხვნილი ნანოკრისტალურია. ტიტანის კარბიდის მიღების რეაქცია საკმაოდ მარტივად გამოისახება:



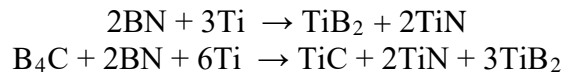
ანალოგიური მეთოდით არის შესაძლებელი მივიღოთ TiC-TiB₂ სისტემის ნანოფხვნილები. პროცესი შემდეგი რეაქციით მიმდინარეობს:



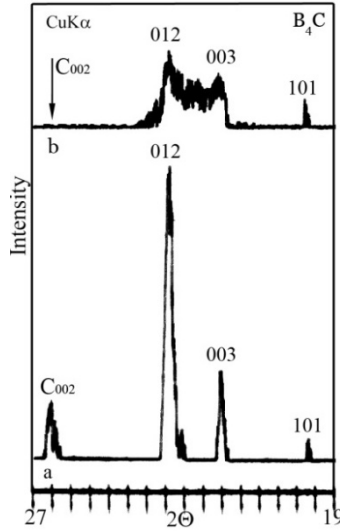
ამ სისტემის ნანოფხვნილების მიღება შესაძლებელია ბორის კარბიდისა და ტიტანის ფხვნილების გამოყენებით:



ბორის კარბიდის ნაცვლად ბორის ნიტრიდის გამოყენება იძლევა საშუალებას ტიტანის დიბორიდთან ერთად მივიღოთ ტიტანის ნიტრიდი, ხოლო ბორის კარბიდისა და ბორის ნიტრიდის ერთობლივი გამოყენება გვაძლევს საშუალებას ტიტანის დიბორიდთან ერთად მივიღოთ ტიტანის კარბიდი და ტიტანის ნიტრიდი. პროცესი შემდეგი რეაქციით მიმდინარეობს:

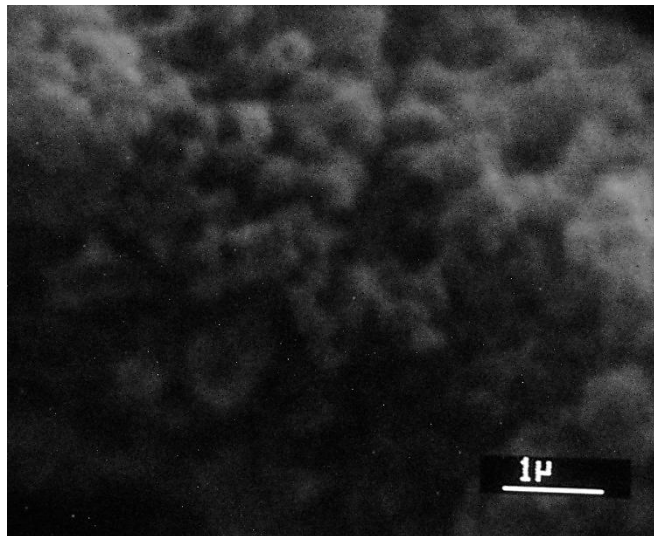


ბორის კარბიდის მიღება სტანდარტული ტექნოლოგიით საკმაოდ პრობლემატურია. იგი მოითხოვს მაღალ ტემპერატურებს და დამუშავების ხანგრძლივ და შრომატევად პროცედურებს. ნანოკრისტალური ბორის კარბიდის ფხვნილი ჩვენს მიერ მიღებული იყო SPS მეთოდის გამოყენებით. საწყის კომპონენტებად აღებული იყო ამორფული ბორის ფხვნილი და მური. სინთეზირების ტემპერატურა შეადგენდა 1600°C, ხოლო დრო კი 10 წუთს. იმისათვის, რომ არ მომხდარიყო მიღებული კარბიდის გამკვრივება და შესაძლებელი ყოფილიყო მისი ადვილად დაქუცმაცება ფხვნილის სახით, გამოყენებული იყო მინიმალური წნევა. დიფრაქციული პიკების გაგანიერება მიუთითებს ფხვნილის ნანოკრისტალურობაზე. სტანდარტული ტექნოლოგიით ბორის კარბიდის მიღებისას მას გარკვეული რაოდენობის თავისუფალი ნახშირბადი მისდევს (46a) და მისი მოცილება დამატებითი სპეციალური ტექნოლოგიით ხორციელდება. ჩვენს მიერ მიღებული ბორის კარბიდი კი თავისუფალ ნახშირბადს არ შეიცავს (სურ.46b).



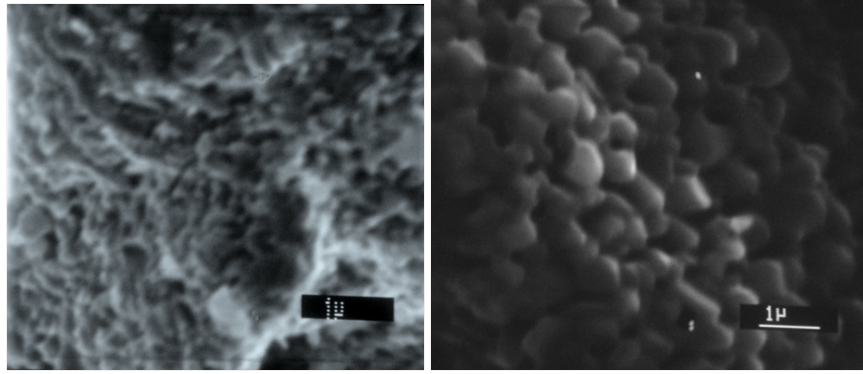
სურ. 46. ბორის კარბიდის ფხვნილის რენტგენოდიფრაქტოგრამები: a-სტანდარტული, b-ნანოკრისტალური.

სურ.47-ზე ნაჩვენებია შემუშავებული ტექნოლოგიით მიღებული ნანოკრისტალური ბორის კარბიდის B₄C ელექტრონული მიკროფოტოგრაფია.



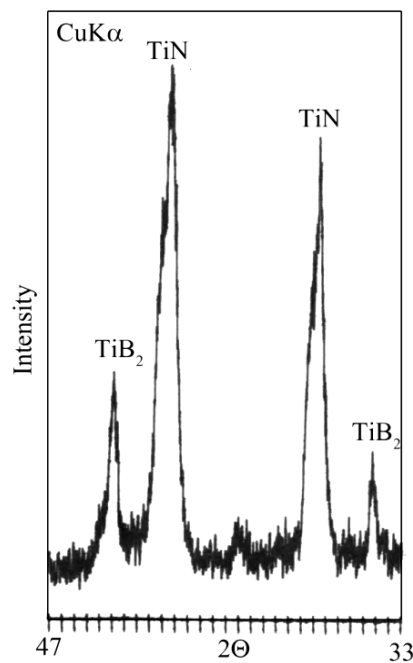
სურ. 47. ნანოკრისტალური ბორის კარბიდის B₄C მემ მიკროფოტოგრაფია.

სურ.48-ზე ნაჩვენებია ბორის ნიტრიდისა და ტიტანის ურთიერთქმედებით მიღებული კომპოზიციური მასალის ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები. ხოლო სურ.49-ზე კი მიღებული პროდუქტის რენტგენული დიფრაქტოგრამა.

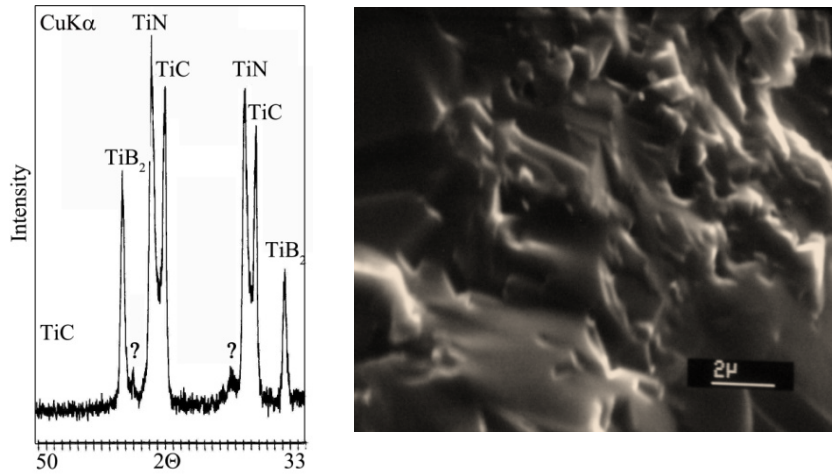


სურ. 48. SPS მეთოდით მიღებული BN-Ti რეაქციით მიღებულნანოფხვნილის მეშვეობით სურათები: a-SPS სინთეზი 3წთ განმავლობაში, b- SPS სინთეზი 5წთ განმავლობაში.

სურ.50-ზე ნაჩვენებია B_4C -BN-Ti სისტემის სინთეზი SPS მეთოდის გამოყენებით. საბოლოო პროდუქტი წარმოადგენს ტიტანის დიბორიდის, ტიტანის კარბიდისა და ტიტანის ნიტრიდის ერთობლიობას.

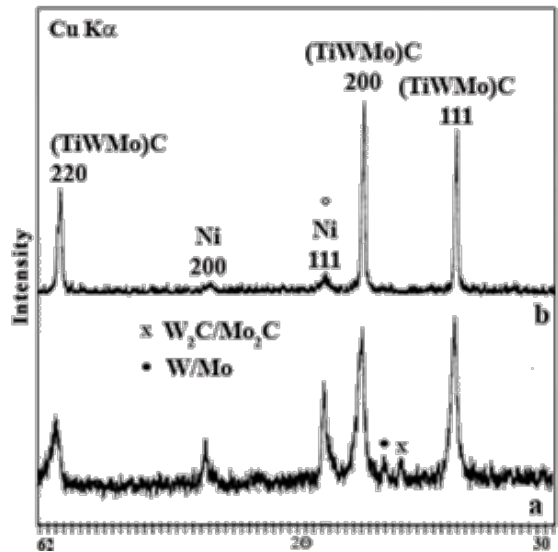


სურ. 49. SPS მეთოდით მიღებული ნანოკრისტალური BN-Ti კომპოზიტის რენტგენოგრამა

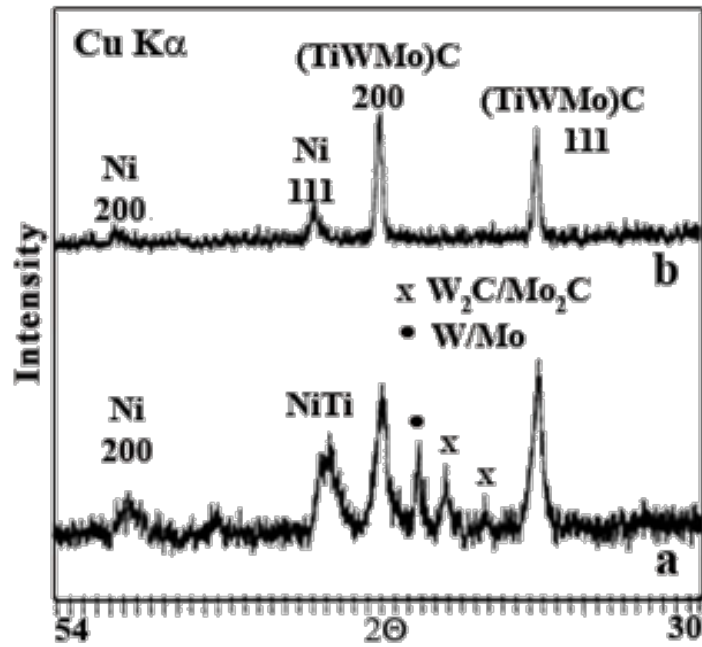


სურ. 50. SPS მეთოდით მიღებული B_4C –BN-Ti კომპოზიტის: a-რენტგენოგრამა, b-მემ სურათი.

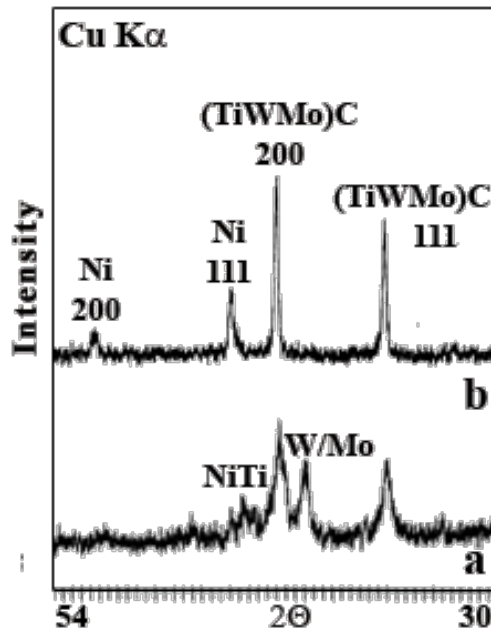
ჩვენს მიერ შემუშავებული ტექნოლოგია და მოწყობილობა ასევე იძლევა პრობლემის გადაწყვეტას ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობებისათვის. აქაც საჭიროა საწყის კაზმში ზედმეტი თავისუფალი ნახშირბადის შეყვანა, ვინაიდან სიმცირე იწვევს არასასურველი ფაზების წარმოქმნას. ზედმეტი ნახშირბადი ჩვეულებრივი შეცხობისას ხელს უშლის შეცხობის პროცესს. არასასურველი ფაზები კი ამცირებს შენადნობთა მახასიათებლებს. ნპს მოწყობილობის გამოყენება იძლევა ოპტიმალურ შენადნობებს (სურ. 51, 52 და 53). ცხადია ნორმალური სტრუქტურის ნანოფხვნილისგან ნორმალური სტრუქტურის სალი შენადნობი მიიღება (სურ.54).



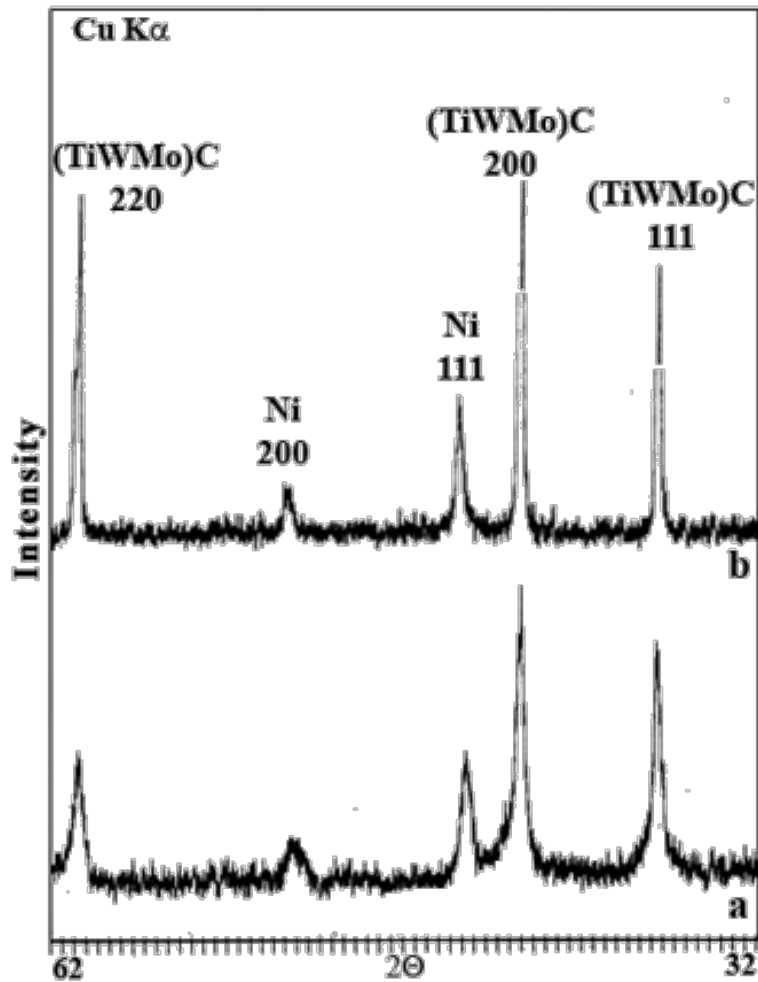
სურ. 51. რენტგენული დიფრაქტოგრამები TiC -Ni-Mo-W ტიპის სალი შენადნობისა: a- ნანოფხვნილი მცირე სტრუქტურული დარღვევებით (W/Mo , W_2C/Mo_2C), b- მისგან შეცხობილი შენადნობი ნორმალური სტრუქტურით.



სურ. 52. რენტგენული დიფრაქტოგრამები TiC-Ni-Mo-W ტიპის სალი შენადნობისა: a- ნანოფხვნილი მნიშვნელოვანი სტრუქტურული დარღვევებით (W/Mo, W_2C/Mo_2C , NiTi), b- მისგან შეცხობილი შენადნობი ნორმალური სტრუქტურით.

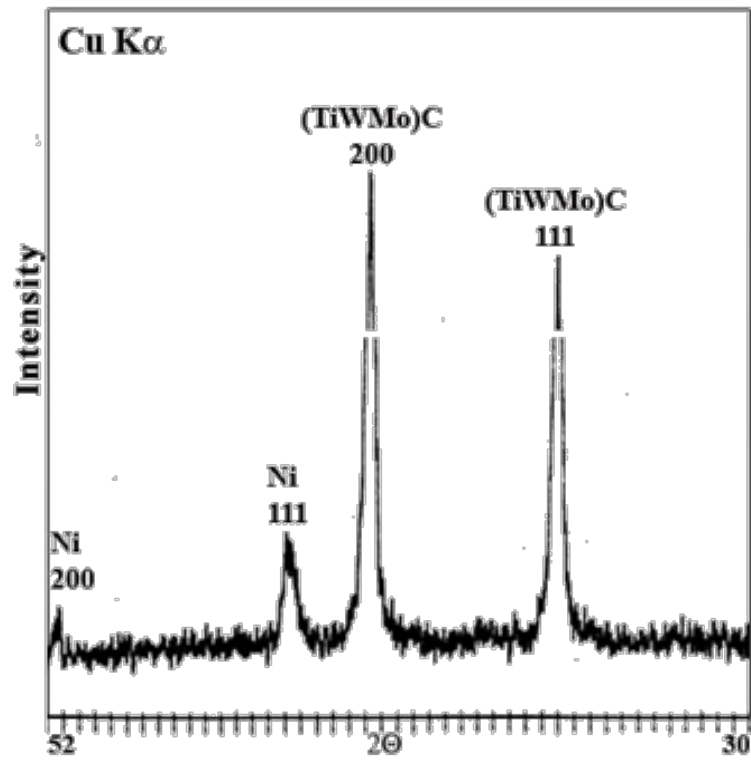


სურ. 53. რენტგენული დიფრაქტოგრამები TiC-Ni-Mo-W ტიპის სალი შენადნობისა: a- ნანოფხვნილი მნიშვნელოვანი სტრუქტურული დარღვევებით (W/Mo, NiTi), b- მისგან შეცხობილი შენადნობი ნორმალური სტრუქტურით.



სურ. 54. რენტგენული დიფრაქტოგრამები TiC-Ni-Mo-W ტიპის სალი შენადნობისა:
 a- ნანოფხვნილი ნორმალური სტრუქტურით,
 b- მისგან შეცხოვრილი შენადნობი ნორმალური სტრუქტურით.

ჩატარებული იქნა აგრეთვე უნიკალური ექსპერიმენტები სალი შენადნობების მიღებისა პირდაპირ კომპონენტთა შესაბამისი ქიმიური ნაერთებიდან, ნანოფხვნილის მიღების გარეშე, ჩვენს მიერ შემუშავებული ნპს მოწყობილობის გამოყენებით. ტიტანის ჰიდრიდის, ნიკელის ქლორიდის, მოლიბდენისა და ვოლფრამის ოქსიდის და მურის გამოყენებით მიღებული იქნა სრულყოფილად შეცხოვრილი სალი შენადნობი შემადგენლობით (TiWMo)C-Ni (სურ.55).



სურ. 55. რენტგენული დიფრაქტოგრამა TiC-Ni-Mo-W ტიპის სალი შენადნობისა მიღებული TiH_2 , NiCl_2 , MoO_3 , WO_3 და C, შემადგენლობის კაზმიდან.

საჯავშნე მასალების მიღების ტექნოლოგიის ოპტიმიზაცია კვლევის შედეგების ანალიზის საფუძველზე

ზემოთ საკმაოდ დაწვრილებით იყო აღწერილი საჯავშნე მასალების მიღების ტექნოლოგია, როგორც არსებულის, ასევე ჩვენს მიერ შემუშავებულის. როგორც კვლევის შედეგების ანალიზმა ცხადყო, უკეთესი მახასიათებლების მქონე მასალების მიღების თვალსაზრისით ახალი ტექნოლოგია მნიშვნელოვნად სჯობნის სტანდარტულს, ხოლო ეკონომიურობის თვალსაზრისით ჩამორჩება მას, თუ კი საქმე ეხება მცირე რაოდენობით წარმოებას. მასიური წარმოების შემთხვევაში თუ კი საწარმოო მოწყობილობები იქნებიან გამოყენებული, მაშინ ჩვენს მიერ შემუშავებული ტექნოლოგია ეკონომიურადაც მომგებიანი იქნება. ამრიგად მასიური ნამზადების მისაღებად აუცილებელია შესაბამისი კომპოზიციის მქონე ფხვნილის მიღება და შემდგომ მისი ფორმირება და შეცხობა. კვლევების შედეგად დადგინდა, რომ ნანოფხვნილების მისაღებად თერმო-ქიმიური სინთეზის, მექანიკური დაწვრიმარცვლოვნების და პლაზმურ-ნაპერწყალური სინთეზის მეთოდებიდან უმჯობესია შევარჩიოთ ეს უკანასკნელი. თერმო-ქიმიური სინთეზის გამოყენებისას პროცესების ოპტიმალურად წარმართვისათვის საჭიროა საწყის კომპონენტთა არასტექიომეტრული შემადგენლობის გამოყენება. ასეთ შემთხვევაში იქმნება საშიშროება, რომ მიღებული საბოლოო პროდუქტი ასევე არასტექიომეტრული გამოდგეს. მექანიკური დაწვრილმარცვლოვნებისას კი ფხვნილი ბინძურდება წისქვილისა და ბურთულების მასალებით. ამით საჭირო ხდება დამატებითი ოპერაციის - გარეცხვის ჩატარება, რაც თავის მხრივ გარკვეულ სიძნელეებს იწვევს. პლაზმურ-ნაპერწყალურ სინთეზირების დროს კი საწყისი კომპონენტების სტექიომეტრიის დაცვით გარანტირებულია საბოლოო პროდუქტის იგივე სტექიომეტრული შემადგენლობით მიღება. კონკრეტული მასალების მისაღებად ჩვენს მიერ შემუშავებული იქნა კონკრეტული ოპტიმალური რეჟიმები. ამ რეჟიმებზე მიღებული მასალების ფიზიკო-მექანიკური თვისებები მოცემულია შემდეგ პარაგრაფში. სურ.56-ზე ნაჩვენებია მიღებული შემუშავებული ტექნოლოგიით



სურ. 56. სხვადასხვა ფორმის კომპოზიციური მასალების შეცხობილი ნიმუშები

კომპოზიციური საჯავშნე მასალების ფიზიკო-მექანიკური და ბალისტიკური მახასიათებლების კვლევა

ქვემოთ ცხრილში მოცემულია ტიტანის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობების ფიზიკო-მექანიკური თვისებები. შესაძარებლად აქვეა მოცემული ვოლფრამის კარბიდის ფუძის მქონე სალი შენადნობიც. ერთი და იგივე შენადნობი მიღებულია სტანდარტული ტექნოლოგიით და ჩვენს მიერ შემუშავებული ახალი ტექნოლოგიით.

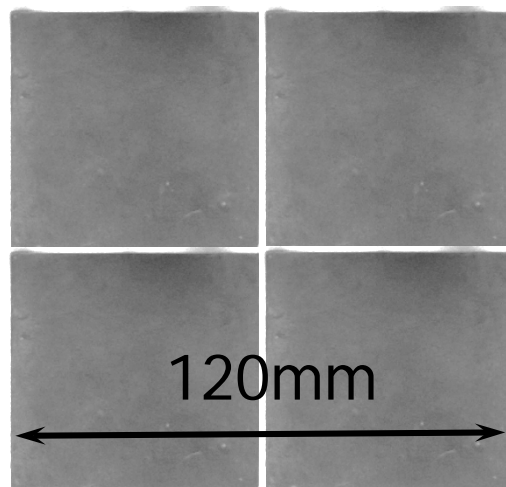
შალი შენადნობის თვისებები/ ოპტიმალური რეჟიმები	H2O	H2O Nano	T20M8	T20M8 Nano	T20W8	T20W8 Nano	T20H	T20H Nano	BK-6	BK-6 Nano
ბაზვა/დენი ვ/ა		8/2000		8/2100		8/2050		8.5/2100		7.5/2000
ტემპერატურა °C	1420	1330	1450	1360	1470	1370	1480	1380	1430	1280
დაყოვნება წთ	40	4	40	5	40	5	40	5	40	4
სიმკვრივე გრ/სმ ³	5,5	5,55	5,75	5,80	5,9	6	5,85	5,9	15	15
ფორიაობა %	0,30	0,25	0,15	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
სისაღე HRA	89	90	90	92	91,5	92,5	91,5	93	90	92
სიმტკიცის ზღვარი ღუნვაზე კგ/მმ ²	120	135	135	150	155	170	160	180	150	170
ცხელი სისაღე Hკგ/მმ ²										
20 ⁰ C	1450	1540	1550	1680	1650	1720	1760	1800	1550	1670
200°C	1150		1135		1380		1550			
400°C	940		1075		1150		1400			
600°C	770		925		1080		1130			
800°C	470		670		750		780			
1000°C	165		380		480		470			
1200°C	80		190		290		280			
კუთრი ელექტრო წინაღობა მკომ*სმ	120	125	110	115	125	130	90	100	23,4	25

როგორც ცხრილიდან ჩანს ახალი ტექნოლოგიით მიღებული შენადნობები უფრო მაღალი მახასიათებლების მქონეა ვიდრე სტანდარტული ტექნოლოგიით მიღებულები.

ქვემოთ მოყვანილ ცხრილში ნაჩვენებია სხვადასხვა ტიპის სლი მასალების მახასიათებლები მიღებული ოპტიმალურ რეჟიმებზე ჩვენს მიერ შექმნილი ნაპერწკალურ პლაზმური შეცხოების მოწყობილობის საშუალებით.

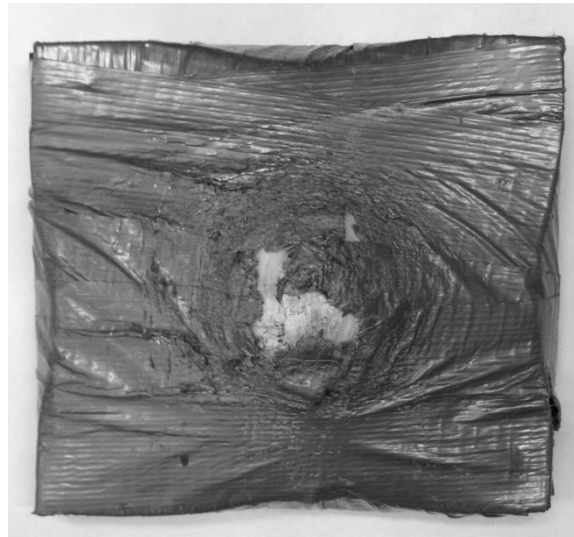
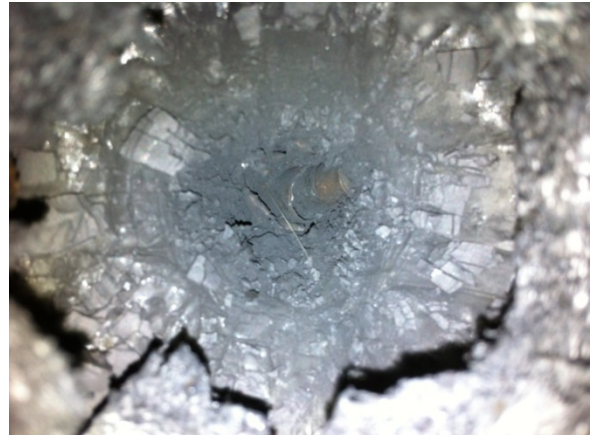
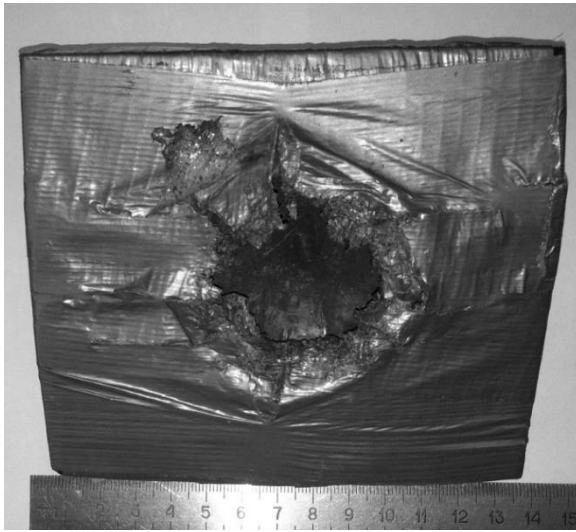
Sample# Regime	SPS- B ₄ C powder	SPS- B ₄ C	SPS HfB ₂	SPS TiB ₂	SPS- B ₄ C- SiC	SPS- TiB ₂ - TiC	SPS Ti ₃ SiC ₂
SPSCurrent (V/A)	9/1370	9.2/2060	10/2700	9/2700	9.5/2300	10/2700	9/2700
Temp. (°C)	1600	1700	1800	1600	1700	1700	1450
Holding Time (min)	5	10	5	5	5	5	6
Pressure MPa	0	20	20	25	20	30	30
Density (% of theoretical)	-	94	85	92	95	98	97

სურ.57-ზე ნაჩვენებია ბალისტიკური გამოცდისთვის განკუთვნილი საჯავშნე ფილა ზომით 120x120 მმ. იგი შესდგება 4 ცალი 60 x 60 მმ უფრო პატარა ზომის ფირფიტებისაგან. ფირფიტების სისქე შეირჩევა მასალიდან დამოკიდებულებით.



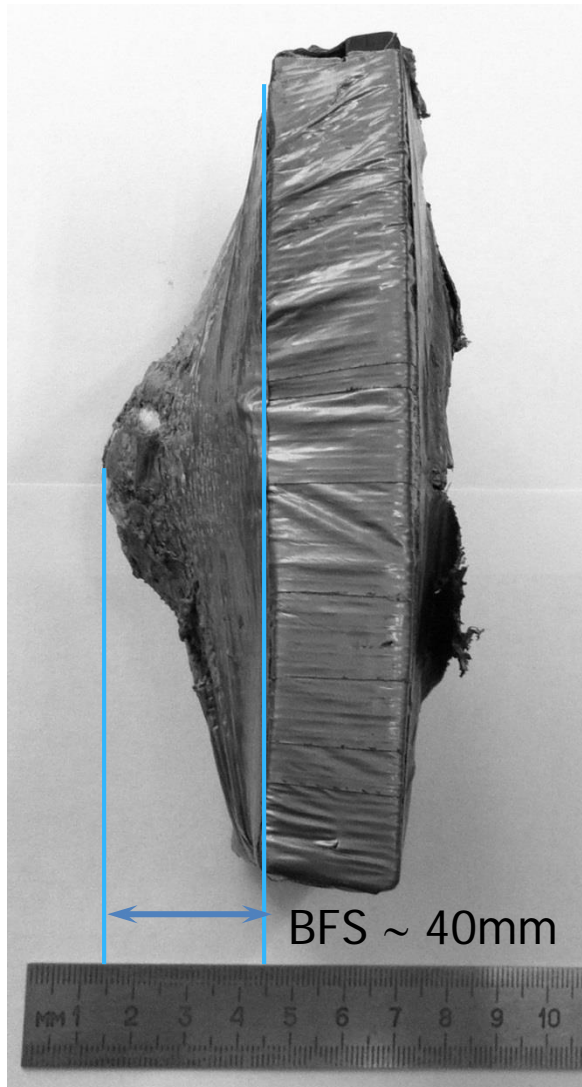
სურ.57. საჯავშნე ფილა

სურ.58-ზე ნაჩვენებია ჯავშანფილა ბალისტიკური გამოცდის შემდეგ.



სურ.58. ჯავშანფილა ბალისტიკური გამოცდის შემდეგ.

სურ.59-ზე ნაჩვენებია ჯავშანფილის პროფილი ბალისტიკური გამოცდის შემდეგ. ხოლო სურ.60-ზე ბალისტიკური გამოცდის რეჟიმები. როგორც ვხედავთ ჯავშანფილამ გაუძლო ჯავაშნგამტან ტყვიის დარტყმას 10 მ დისტანციიდან. ტესტირებისას გამოოიყენებოდა მოსინის ტიპის შაშხანა. გამოცდა შეესაბამებოდა NIJ IV კლასის სტანდარტს.



სურ.4. ჯავშანფილა პროფილში ბალისტიკური გამოცდის შემდეგ.

როგორც ვხედავთ ფილის გამობერილი ნაწილი 40 მმ შეადგენს 44 მმ დასაშვები ზომის დროს.

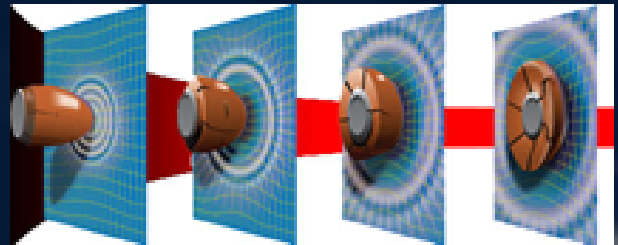
Ballistic Testing

Test is conducting according Standards of National Institute of Justice (NIJ) (type-IV)

Bullet direction

Hard Blend
(B_4C , SiC , B_4C-TiB_2 , B_4C-SiC)

Backing material
Plastic (Ti-6Al-4V)/textile



Additional energy is absorbed by each successive layer of material in the ballistic panel.
<http://www.bodyarmornews.com/>

- Size of the plate - 120x120mm;
- Size of the plate fragments
60x60mm; Weight - 50-100g.
- The plate presented a package armored with ballistic textile (Kevlar, tvarin, denima); Weight of the package was 0,6 – 0,8 kg;
- Fire tests were provided by shooting from the Mosin's Rifle;
 - Bullets - armor-piercing
 - Bullet Mass – $10.8 \pm 0,1$;
 - Bullet speed - 869 ± 10 m/sec.
- Standard shooting method, distance - 10m towards a plasticine target.

სურ.5. ბალისტიკური გამოცდის რეჟიმები.

ჩვენს მიერ შემუშავებულმა რამოდენიმე მასალამ წარმატებით გაიარა ბალისტიკური ტესტირებები და ამჟამად მიმდინარეობს მუშაობა ამ მასალებისაგან ჯავშანფილების დამზადება, რათა მოხდეს მათი ტესტირება ჩვენი ქვეყნის თავდაცვის სამინისტროს მიერ.

სამეცნიერო სტატიების მომზადება

პროექტის ფარგლებში მომზადდა და გაიგზავნა გამოსაქვეყნებლად ორი სამეცნიერო სტატია:

1. Nadaraia, L.; Jalabadze, N.; Khundadze, L. Titanium and Boron Carbides: Nanopowder Production and Bulk Samples In Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Third Edition. CRC Press: New York, 2014, pp. 4938–4948
2. L. Nadaraia, N. Jalabadze, and L. Khundadze Spark Plasma Sintering/Synthesis of Ultra High Temperature ceramics, Ceramics International, Elsevier, 2014, in press.

პირველი სტატია გამოქვეყნდა წიგნში ნანომეცნიერება და ნანოტექნოლოგია დაკერის ენციკლოპედია, ხოლო მეორე სტატია გაგზავნილია გამოსაქვეყნებლად ჟურნალში საერთაშორისო კერამიკა, გამომცემლობა ელსევიერი. ქვემოთ მოცემულია აღნიშნული სტატიების სრული ტექსტები.

New Technology for Producing Nanopowders and Bulk Samples of composite materials based on carbides of Titanium and Boron

L. Nadaraia, N. Jalabadze, L. Khundadze

1. INTRODUCTUIN

Objective of a research was development of a new technology for producing nanocrystalline composite materials with low rate of aggregation and via new SPS device manufacture hard metals, transition metal carbides in nanocrystalline structural state.

Physical-mechanical properties of nanocrystalline materials significantly differ from those with crystalline structure. It is provided by a decisive role of surface layers, contribution of which in common energetic balance becomes commensurable with bulk contribution, that giving rise to radical changes in the structure, spectrum of atomic oscillations, diffusion and in other transport processes [1].

There are known number of techniques for manufacturing of nanocrystalline materials in powder condition however, a question of manufacturing bulk pieces in the same nanocrystalline state is still a problem. One of the main reasons for the above mentioned is that compaction and synthesizing of nanocrystalline powders are accompanied with intensive growth of particles – the process which promotes to formation of pieces in an ordinary crystalline state instead of being crystallized in the desirable nanocrystalline state. One way of preserving nanocrystalline structure in the bulk is prevention of the processes of grain growth through guiding sintering processes in the time limited to a certain extent. This route is realizable in the installation based on using the method of spark plasma synthesis (SPS) which is considerably new and it can be used for *in situ* synthesis of composites with superfine microstructures. There were designed and constructed the SPS method-based industrial installations, however physical essence of the processes provided is not quite clear. [2]. In addition usage of nanoparticles in ceramic matrix

composites provides lower sintering temperatures and higher densities at a given temperature than common coarse-grained materials [3].

Powder of carbide materials can be prepared by reaction of elemental metal and carbon powder, carbothermal synthesis, carbothermal vapour–liquid–solid growth mechanism, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), arc melt process, etc [4,5]. Dense bodies of composite materials are commonly produced using several densification methods including hot press, hot isostatic pressing, pressureless sintering etc. As is well known, hot pressing is limited to simple shapes, requires expensive, finer raw materials, requires a higher process temperature and is expensive to scale up [6]. The methods used for the fabrication of nanocrystalline composite materials based on carbides are too complicated and good for fabrication of only small-size pieces because of the problems arising during the processes of crystal growth. Adding of inhibitors hampers crystal growth but due to certain negative effects, their using is not convenient. Chemical-mechanical methods for the production of nanocrystalline materials in attritor mills are also far from perfect because long-term milling contaminates the charge with oxygen and contacts of carbide particles are more extensive. Better results for producing nanopowders were achieved by using chemical methods developed at the University of Rutgers for the synthesis of nanocrystalline WC-Co hard metals [7]. Unfortunately, an atmosphere used in the described method is not acceptable in case of titanium carbide due to a certain trend of titanium to make compounds with oxygen.

2. SPS PROCESS ON CARBIDE MATERIALS

Now a day Spark Plasma Sintering method (SPS) has been considered as the most promising method for producing dense bodies of composite materials [8]. SPS technic has several advantages with comparison of other sintering methods; mainly low sintering temperature and time. That finally gives opportunity to obtain dense body with nanocrystalline structure.

Brief description of the SPS process is the following: Pulsed DC of high magnitude passes through the powder located in graphite crucible (Fig. 1a). The current passing through the powder creates an arc between powder particles giving start to plasma processes and to the process of sintering between particles (Fig. 1b). The arc is created between the surfaces of

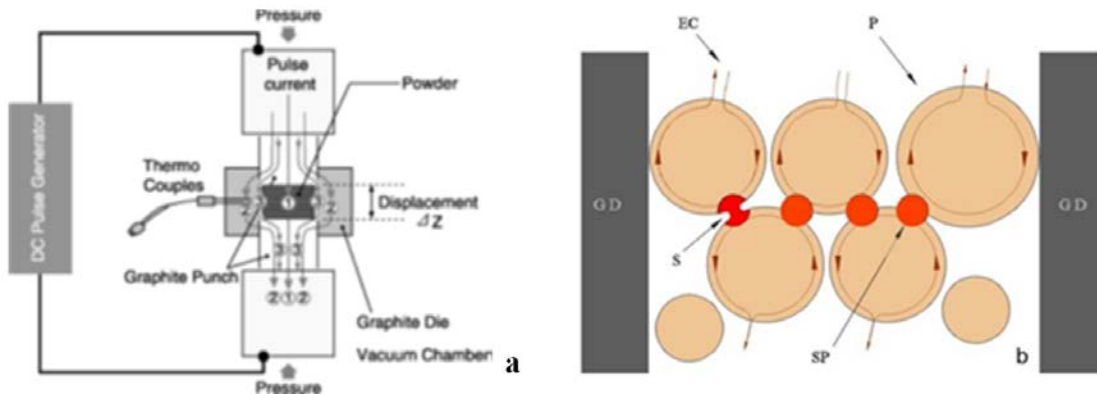


Fig.1. Scheme of the SPS device of SPS SYNTEX INC (a) and of the process of sintering (b) – PDC - pulsed DC, GD - graphite die, S – powder sample, P – pressure loading, EC- electric current, s – spark, sp – spark plasma and p- powder particles

particles only within a short period since frequency of pulsed DC is high. This short period is

quite sufficient to create high temperature and appropriately to provide the process of sintering. However, this time is not enough for the temperature to spread through nanocrystalline particles and elevate their intrinsic temperature. That is why temperature of the whole mass remains rather low and does not promote to the processes of grain growth, while at the points where particle surfaces get in contact, the temperature is quite sufficient to provide sintering processes. [9]

Frequency of the pulse DC current is constant and makes ~ 300 Hz. Period between impulses makes 3.3 ms. Modes in the Japanese device can be changed by changing the number of pulses-to-pauses ratio, though they use only 12 pulses and 2 pauses. It must be noted that recently SPS devices are produced by some other companies (Suzhou GenFu Vacuum Technology Co., Ltd., Suzhou City China, EasyFashion Industry, Changsha, Hunan, China, Thermal Technology LLC, Santa Rosa, CA, USA) as well. Principle of operation is analogous to the Japanese one.

Fig. 2 shows the Pulse DC current shape used in the device of our construction. The current frequency can be changed within the range of 1-400 Hz. At the maximum frequency, the period entity makes 2.5 ms (Fig.2a). Current duration (t) within the (T) period can be changed in our device in the range from 1 to 99% (Fig.2b), i.e. non-pulse DC current can also be used in our device (Fig.2c). Via changing the current frequency (i.e. T period)/ t/T ratio it is possible to change the modes of fabricating materials in a wide range and to study their influence on the properties of the obtained materials. Our device makes possible to reproduce the mode realized in the standard Japanese device. Thus, the developed device is capable of varying the modes in a wider area. There were designed and constructed the SPS method-based many industrial installations, however physical essence of the processes provided is not quite clear. Therefore, at manufacturing any new material by using the installation the scientists continue studying the provided processes. Devices of the SPS type available worldwide are intended for using only of conductive powders, or the materials capable to gain conductivity after heating. Otherwise there cannot be created any spark between powder particles and subsequently, plasma cannot be created. Therefore using of such devices for dielectric materials is not appropriate. Another problem while applying such devices is using of nanocrystalline powders with high rate of aggregation. Our goal was to get rid of the mentioned negative characteristics of the existed

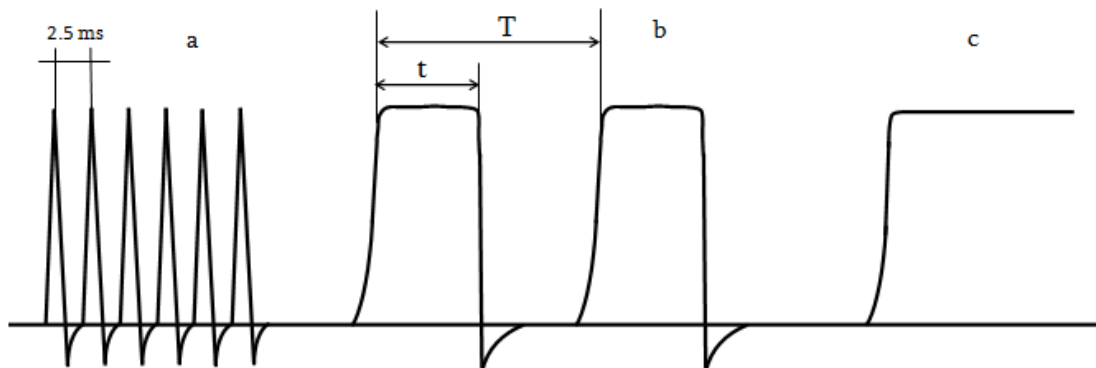


Fig.2. Pulse DC current Shape in the developed device: a- at the frequency of 400 Hz, b- during different frequencies (T), different duration pulses (t) and different duration pauses ($T-t$); c - during non-pulse DC current.

device for compaction and synthesizing of not only conductive materials but also of nonconductive materials as well as of aggregated composite materials. To achieve this goal became possible when we added to the SPS processes the processes created by high-voltage condenser discharge, ultrasonic excitation and pulse pressure. Combined influence of these

processes promote to compaction of nanopowders and to preservation of the structure in nanocrystalline state. The preliminary studies showed that shortening of the sintering period and increase of the SPS process efficiency was possible in the case if the pulse AC current was used instead of the pulse DC current (Fig.3a). By using the pulse AC current it is possible to realise the currently used modes in the developed SPS as well as in a Japanese device, in compliance with the current shapes shown in Figs. 3b and 3c. Probable increase of the efficiency during using the pulse AC current can be explained by the following point of view: as it is well known, a spark between particles during the SPS process is created due to impurities and gases existing on particle surfaces. When pulse DC current passes between the two neighboring particles, one takes the role of a cathode and another – anode (Fig. 4a). Flow of electrons and surface evaporation processes in such cases are realized from the surface of only one particle. While in the case of using pulse AC current, due to the exchange of the cathode and anode places, surfaces of both particles are participating in the process (Fig. 4b). Electronic flow, in its turn, inspires the process of ionization, together with the created ions promotes creation of a spark, and provides the development of plasma processes. It is clear that in the case of pulse AC current the plasma processes go more rapidly, efficiently and steadily. Pulse DC current is used in all devices probably because regulation of the AC current is very difficult. We have found an

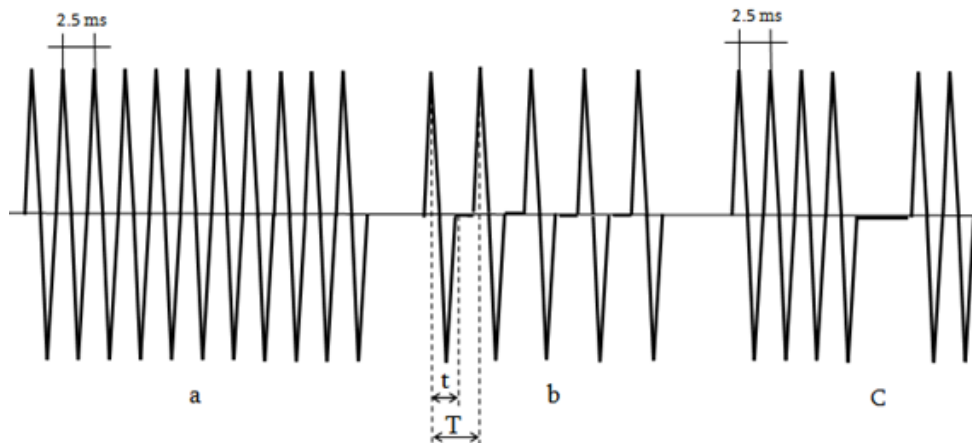


Fig.3. Current Shapes to be used after retrofitting the SPS device: a- at frequency of 400 Hz, b- during different frequencies (T), different duration pulses (t) and different duration pauses ($T-t$); c – by using the design of the Japanese device while using pulse AC current instead of pulse DC current.

easy way for the solution of the problem. In case of retrofitting the existing device, the developed SPS device will be capable of working in both - pulse AC as well as pulse DC current modes. Research of different composite materials synthesized in those two modes will promote in unambiguous establishing of the preferable method. For modernization of our device ultrasonic excitation unite were mounted. This modification is based on well-tested technic, which is used during very high-pressure cold pressing for achieve uniform distribution of pressure across the volume of pressed body [10]. There are reasonable to use standing waves for contribution effective deliberated movement of particles. Thus, impact of ultrasonic waves is efficient when acting from the both side of the vertical axis. Consequently, purpose of usage ultrasonic excitation during SPS process is improvingsintering quality, preserving nanocrystalline structure, reducing porosity and raising the density of samples.

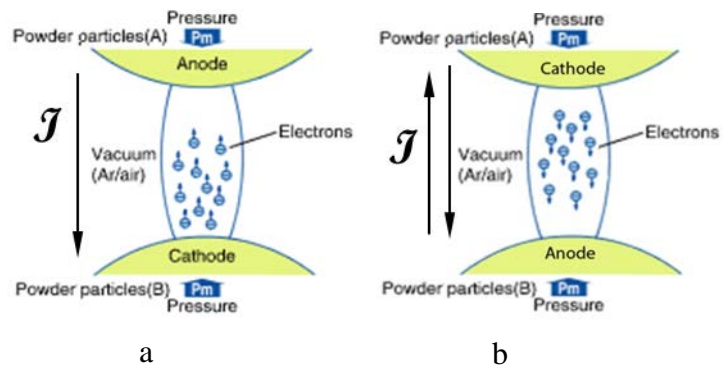


Fig.4. SPS mechanism by SPS SYNTEX INC Company;
 (a) J - Flow direction of electrons during DC current,
 (b) J - Flow directions of electrons during AC current.

Because of this proposition, there was designed and prepared Ultrasonic excitation unit with 3kW power and 22-25 kHz frequency. Magnetostrictive and generator was constructed ourselves. Second ultrasonic unit for the bottom punch of the mold in addition was increase conducting of plasma processing and reduce of porosity. Examination of impact of ultrasound excitation on the sintering process is underway. There is establishing how theoretical calculations adequate in to the practical realization and how it effects on the sintering quality.

Figure 5 shows image of SPS device which has been designed and built in the Republic Center for Structure Researches (RCSR) at the Technical University of Georgia. The device, if judging by the data, is not worse than that analogous to Japanese Lab device “Doctor Synter 2050” (SPS SYNTEX INC, Kanagava, Japan). We think that in some aspects our device even has certain advantages.



Fig.5. SPS device designed and built by our team in the RCSR at the Georgian Technical University

Poly SHS

Previous investigations showed that implementation SPS process in carbide materials conducts differently. Reason of this is connected with exothermal reaction between particles of carbide forming elements and carbons. This process is known as Self-propagating high-temperature synthesis (SHS), also called combustion synthesis (CS). Eexothermic process between two or more solid reactants or gas and condensed reactants takes place in a self-sustaining regime leading to the formation of solid products of a higher value. During the past forty years, hundreds of different compounds, including, nitrides, borides, carbides, silicides, sulfides, phosphides, hydrides, and oxides of many elements as well as intermetallics, composites, onstoichiometric compounds, and solid solutions were successfully synthesized by this method [11].

During the past several years, worldwide scientists started to use electric field (AC or DC) in the CS across reactants and has been shown that imposition have a marked effect on the dynamics and mode of wave propagation and on the formation (e.g., nature, composition, homogeneity and grain size) of the product. The use of an electric field with CS has been termed "Field-Activated CS" (FACS). The electric field directly affects combustion wave velocities and temperatures, which is typically perpendicular to the average wave propagation direction. The degree of activation by the field (e.g., combustion rate and threshold) is related to the current density distribution within the sample. The current density depends on the temperature-dependent spatial distribution of the effective electrical conductivity of reactants and products. In addition, the distribution of reactants and products are affected by buoyancy and phase separation under terrestrial conditions. Furthermore, the field can influence other important CS-related phenomena including interfacial energies, capillary flow, mass-transport in porous media, and Marangoni flows. These phenomena are influenced by gravity in conventional CS processes (i.e., without electric fields) [12].

As mentioned above, realization of the SPS process in such kind materlas, will be accompanied with the process of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Because simultaneous combination of SPS and SHS process leads to creation of multiple combustion areas along the whole volume of sample. This phenomenon takes reflection on the temperature propagation consequently on the quality and homogenization of sintered dense bodies or powders as well.

Fig. 6 shows schematic drawings of standard SHS sintering method (a) and SPS sintering accompanied with poly SHS process.

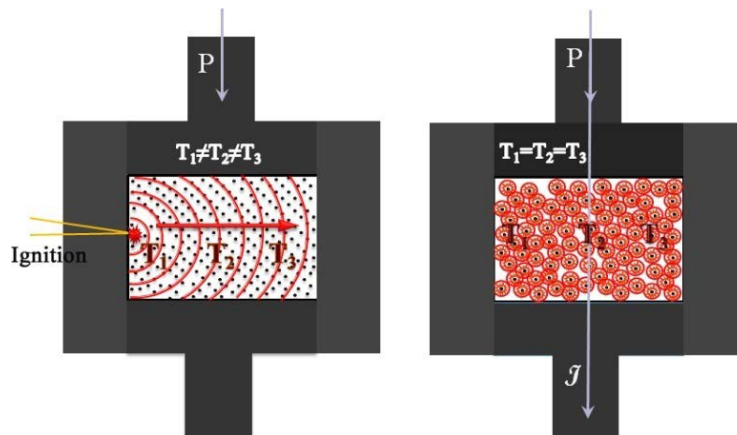


Fig.6. Sintering process a: Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS), b: SPS accompanied with poly SHS.

Our research proves that SPS process could be appropriate for fabrication of nanocrystalline powder of carbon materials. Usage of spatial shaped molds during SPS process promotes synthesis of initial materials. Depending on size of the molds, it is possible to obtain different amount of powder. Graphite molds with special shape for synthesise nanopowder of carbide materials is shown in Figure 7a. Densification was carried out via graphite press form with standard shape and diameter 12 mm (Fig.7b).

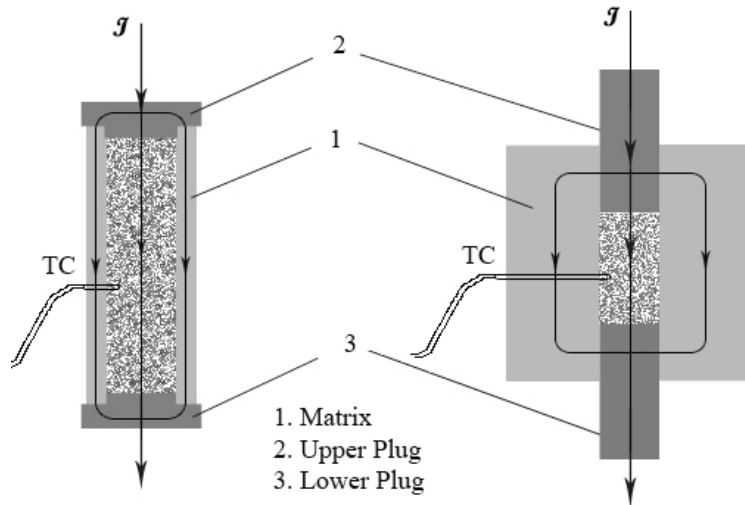


Fig.7. Press molds for synthesise nanopowder (a) and sintering dense bodies (b) of boron carbide

Crystalline phases of the powders were identified by X-ray diffraction method (XRD) using XZG-4 diffractometer with Cu-K α radiation ($\lambda=1.5418\text{\AA}$). For establish approximately grain size of obtained powder diffraction peak profile analyses were done and scanning electron microscopes (SEM). Thermogravimetry analysis (TGA) was carried out by means of Setsys Evolution (Setaram Tag 24). After investigation of structural conditions of bulk pieces by XRD and SEM the best working conditions for SPS process were determinate.

SYNTHESIS OF NANOPOWDERS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON TiC

Composite materials based on Titanium carbide belong to hard metals or cemented carbides (sometimes less accurately called sintered carbides). Composition presents one or more hard but relatively brittle components and ductile binder metal that certain degree of toughness to the composite material without impairing the high hardness of the carbide components. Carbides of transition metals are materials with unique properties [13-15]. Hard metals based on tungsten carbides are widely used for the needs of engineering. Substitution of these hard metals with those based on titanium carbide is rather restricted due to insufficient strength of the latter. Titanium carbide content materials are used in rocket production, aircraft, nuclear power and

microelectronics industry. Probability of using titanium carbide is defined by a complex variety of properties [16], one of them and the most important being structural condition. Most promising is using of titanium carbide in micro-circuitry in the electronic industry [17]. Titanium carbide is one of the main constituents of hard metals. Role of hard metals in modern technique cannot be overestimated, and, though tungsten carbide is a leading in the industry of hard metals, but for many reasons titanium carbide is also very attractive for using in this field. Main disadvantage of hard metals based on titanium carbide is lack of elasticity though we think that this problem can be solved if the hard metals are of nanocrystalline level, because physical-mechanical properties of nanocrystalline materials are much better than of those with crystalline structure. Nanocrystalline carbides are characterized with excellent catalytic properties [18]. Nanocrystalline titanium carbide also reveals excellent catalytic properties. Due to its light weight, titanium carbide hard metals will be successfully used for the constructions of armor jackets and armors for airspace machines if compared with hard metals based on tungsten carbide. A problem is that the production of nanocrystalline tungsten carbides and of hard metals based on these materials has already been arranged, while production of nanocrystalline titanium carbide still faces quite serious difficulties. In this connection, we think that present work is quite up to date.

Nanocrystalline tungsten or molybdenum carbides made by ultrasound chemical method, where local pressures and temperatures as well as rates of overcooling are incommensurably high, can be considered at the level of the Pt group elements by their catalytic properties [19]. However, this method needs rather complex devices; outcome is low and the product is contaminated with oxygen so that refinement of the material demands additional operations. Fabrication of hard metals a by powder metallurgy technique embraces the following steps: production of powders of hard metal components, preparation of a hard metal charge, forming, sintering and control. A scheme of technological cycle of the production of hard metals by a standard method [20] shown that after milling and mixing, the obtained mixture of powder components requires the procedures of drying, sieving, and subsequent plasticizing. Plasticizer is evenly distributed in the powder thus promoting the process of pressing and reducing inner stresses. It was found that the processes of drying and sieving are accompanied with air oxidation of powder particles. The corroded surfaces of grains become active centers for further corrosion. A developed new technology for producing hard alloys provides corrosion protecting measures. In the developed technological cycle, the process of plasticization is combined with the process of disintegration [21]. The latter not only simplifies the process of producing alloys and not only reduces duration of the whole process, but also improves physical and mechanical properties of the material. The mechanical properties of the hard metals depend not only on the chemical composition but also on their microstructure. The hardness, fracture toughness and wear properties of the hard metals were strongly influenced by the size of the carbide particles, the degree of homogeneity of the microstructure and purity of the initial powders [22].

The interaction between TiC or TiCN-based hardmetals with a Ni-Mo binder, or cermets, and chromium vapor in a vacuum was investigated over a wide temperature range acceptable for depositing wear-resistant coatings without the formation of a liquid phase in the cermets. Computer modeling in the Ti-C-Cr system showed that a direct interaction of TiC with chromium, leading to the formation of chromium carbides, is not possible because of the high thermodynamic stability of titanium carbide [23] Titanium carbonitride cermets of high nitrogen content still maintaining good sintering properties and grinding machinability are the future of titanium carbonitride cermet materials. The key to the success may be the using carbonitrides as

starting powders, also true for other transition metal carbides and adding a certain amount of molybdenum and performing solid solution treatment of the hard phase before sintering with the binder [24]. Consolidation of TiC powders into dense and high-strength ceramics is difficult because of the high degree of covalent bonding and low self-diffusion coefficient. Reaction sintering and hot pressing is often employed for the production of dense solid bodies of titanium carbide-based ceramics. The microstructure of sintered TiC-(Mo, Ni) materials is characterized by a ring structure of carbides. Mechanical properties and wear resistance are better for samples with higher TiC content [25]. FeAl-TiC and Fe-TiC pseudo binary FGM composite alloys had been combustion synthesized from mixtures of the elementary powders. When the powder mixture was heated in an argon atmosphere to approximately 900°K, an abrupt increase in temperature was observed, indicating that the combustion synthesis reactions occurred in the powder mixture. XRD analyses revealed that the combustion-synthesized samples consisted of only FeAl and TiC or only Fe and TiC, depending on the pseudo binary system [26]. TiC/TiB₂-based cermet were fabricated in situ by means of the thermal explosion under pressure technique starting from Ti-B₄C powders with the addition of varying contents of Ni metal binder to achieve near-net-shape bulks. The combustion reaction was ignited in a graphite die heated by current. Full conversion of the reactants was obtained by thermal explosion and the process yielded TiC-TiB₂-Ni materials characterized by a fine microstructure [27].

On the initial stage of producing TiC there were produced titanium chlorides TiCl₄ and TiCl₃. With this goal there was performed chlorination of chemically pure TiO₂ at temperatures of 750-800°C by using CCl₄. Synthesis of TiCl₄ was carried out on the same laboratory unit where there were produced carbides. The unit was equipped with refrigerator where TiCl₄ was condensed. The condensate was gathered in the receiver. After rectification and purification, the obtained TiCl₄ does not contain chlorides of other metals. TiCl₄ was used for producing TiCl₃ as well as the compounds containing Ti-C, Ti-O-C and Ti-N-C bonds. Pyrolysis of the charges prepared of the pointed out compounds allows defining and selecting optimal compounds.

Mixture of TiCl₃, WCl₄, MoCl₅ and CaCl₂ with mass ratio X:Y:Z:Q was placed in the autoclave. After evacuation, the autoclave was heated up to 400°C (1 h.), then cooled and opened in order to add 0.5 l of water oxidated with HCl. Content of the autoclave was stirred for 30 min., then the reaction mixture was filtered and washed in water. Then it was dried in a warm flow of air (~400°C). Nickel chloride was added to the carbide mixture. The obtained mass was brought into a quartz tube and heated in hydrogen flow up to 850-900°C during 3h. Elimination of excessive C was carried out at transmission of CO/CO₂ (1:1) mixture through the obtained carbides at 750°C (120 min).

The provided model experiments on thermochemical synthesis of the integrated complex compounds point out at the possibility of fabricating hard metal charges. In the case of all the applied complex compounds upholding of optimal modes of fabrication, X-ray diffraction patterns of the hard metal charges point out at two-phase composition of the material – (Ti,W,Mo)C-Ni. Investigation on carbon content showed presence of a significant amount of an excessive free carbon content in the end product. Subsequent removal of the formed excessive free carbon from the charge is rather a hard task. From this point of view, rather encouraging results were obtained with using titanium hydride. Since the complex compounds of nickel contain carbon, in order to introduce nickel into the charge there was used NiCl₂. Similarly, for introducing tungsten and molybdenum into the system, the complex compounds were replaced first with chlorides and then with oxides. In order to introduce carbon into the system there was used urotropin or soot. The results of modeling hard metal charge synthesis with the help of

using High Temperature Thermal Analyzer SETSYS Evolution 1750 are given below: For the experiments there was used the system of $\text{TiH}_2 - \text{NiCl}_2 - \text{WO}_3 - \text{MoO}_3 - \text{C}$ (soot). Fig. 8 shows the results of one of the experiments. As an environment there was used inert gas argon. We can note that there is no available any information on manufacturing of hard metals based on titanium carbides with using the above described systems. Investigation of the released at thermochemical synthesis product shows that the carbide making process is promoted with subsequently and in parallel proceeding chemical reactions. From the thermo-analysis curves (Fig. 8 green curve) one can see that up to 300°C the mass loss is about 12% while at heating to 800°C mass loss approaches 25%. Heating of the charge to 1400°C leads to the mass loss of about 33%. Within the temperature range from 80°C to 1300°C , the endothermic (88°C , 118°C , 226°C , 542°C , 619°C and 1294°C) and exothermic (967°C) effects were revealed. Endothermic effects are connected to the following processes: the charge on contains a certain amount of adsorbed and crystalline water; therefore, dehydration process occurs below 300°C . Both the above mentioned processes are endothermic; this period is marked with shortening of the charge mass. Above 300°C titanium hydride starts decomposing with subsequent hydrogen release. The released hydrogen and chlorine-hydrogen go into reaction with tungsten- and molybdenum oxides. Due to this reaction, proceeding in the area of reaction there are formed appropriate chlorides and oxichlorides.

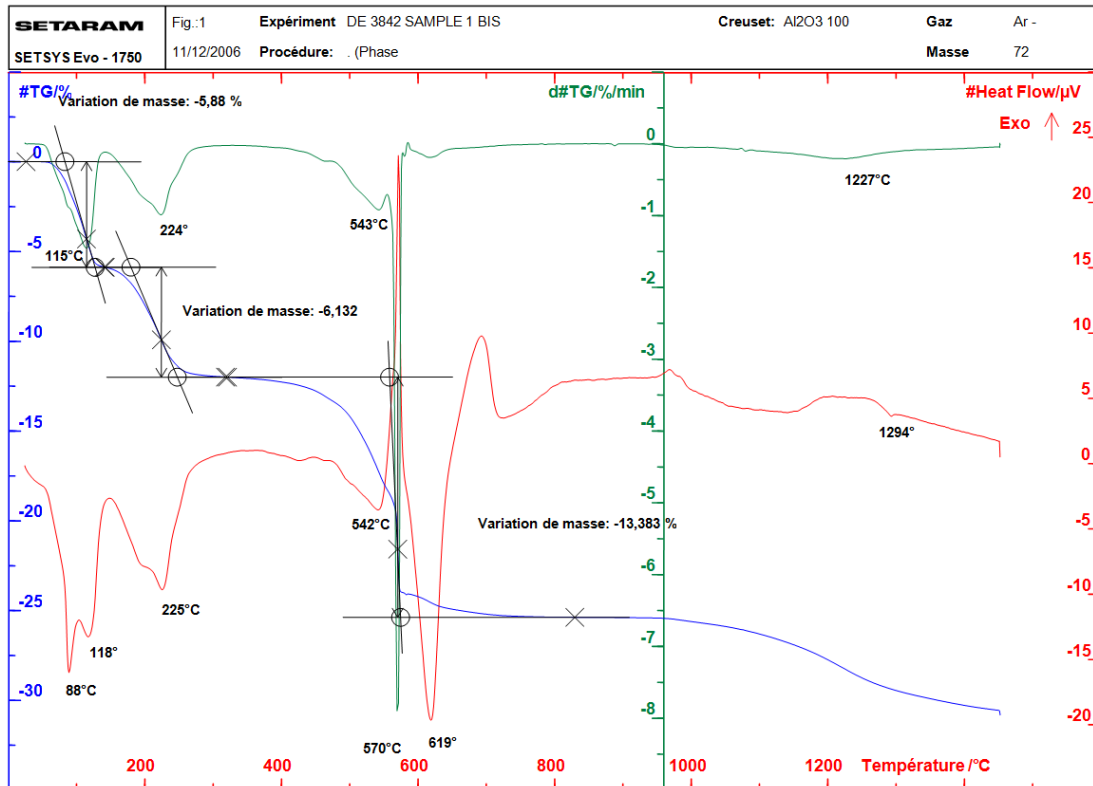


Fig. 8. Temperature dependence of the relative mass change (TG), its derivative (DTG) and heat flow DSC for the mixture of (Ti,Mo,W)C-Ni, measured on the unit SETSYS Evolution 1750.

Fig.9-A. shows diffraction patterns of the powders synthesized for 1h at 700⁰C (a); diffraction patterns of powders additionally synthesized at 1000⁰C for 1h (b). There we can see an ideal structure of nanocrystalline hard metal (Ti, Mo, W)C-Ni. The diffraction pattern shows that using of thermochemical synthesis makes possible to prepare nanocrystalline two-phased hard metal powder from the applied charge. One phase is complex carbide of titanium, tungsten and molybdenum with cubic structure, the second phase is nickel. Broadening of the lines on the diffraction pattern certifies that the structure is nanocrystalline. Fig. 9-B shows electron microscopic image of the fracture of the TiC-Ni-Mo-W- system hard metal made by described technology.

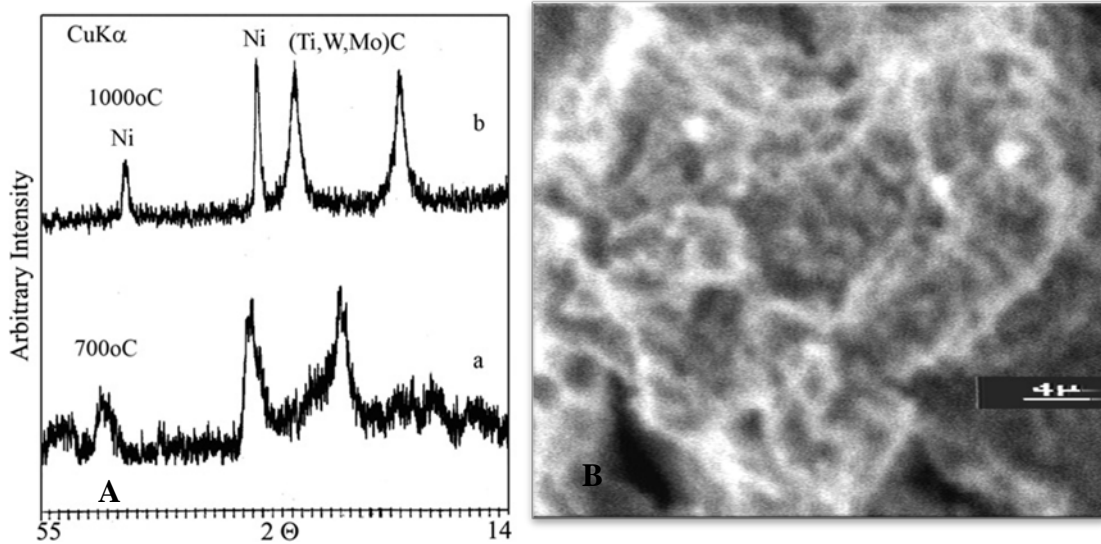


Fig. 9. A- X-ray diffraction patterns and B- Electron microscopic image of the system (Ti,Mo,W)C-Ni hard metal nanopowders.

X-ray investigation of the alloy sintered for 30min at 1400⁰C shows presence of only two phases: titanium carbide and nickel (Fig. 10). It certifies that carbide grain of the alloyed alloy is a complex carbide of the (Ti,Mo,W)C composition.

Unique experiments were conducted on fabrication of nanocrystalline hard metal with the help of the developed device immediately from the alloy components omitting the procedure of preparing initial nanopowders. Fully sintered nanocrystalline hard metal of the (TiW,Mo)C-Ni system was obtained from the charge comprised of titanium hydride, nickel chloride, molybdenum- and tungsten oxides and soot (Fig. 11).

The developed device also solves problems of excessive free carbon creating at fabricating of titanium carbide based nanocrystalline hard metals. The solution is following: in this case it is also necessary to bring an excessive amount of free carbon into the charge for fabricating nanopowders with normal structure. This excessive free carbon further makes obstacles to the alloys to be normally sintered. If carbon introduced into the charge is of less amount then there is detected presence of new structure compounds besides the main phase in nanopowders. Fig.12-a shows X-ray diffraction pattern of the nanopowder with an excessive amount of the introduced free carbon: there are observed molybdenum, tungsten and their carbides (W₂C and Mo₂C). It is easy to overcome this disadvantage if the powders are sintered on the developed device (Fig. 12A-b). From the nanopowders with rather defective structure (Fig.12; B-a,C-a) can be easily

fabricated alloys with normal structure (Fig. 12: B-b, C-b) if the SPS method and the developed device are applied.

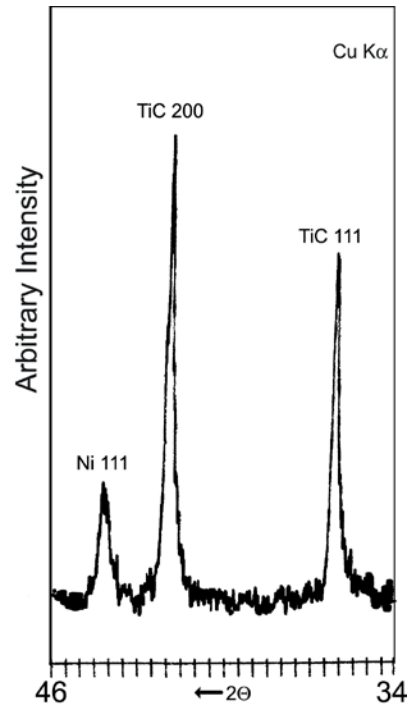


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of the sintered hard metal TiC-Ni-Mo-W.

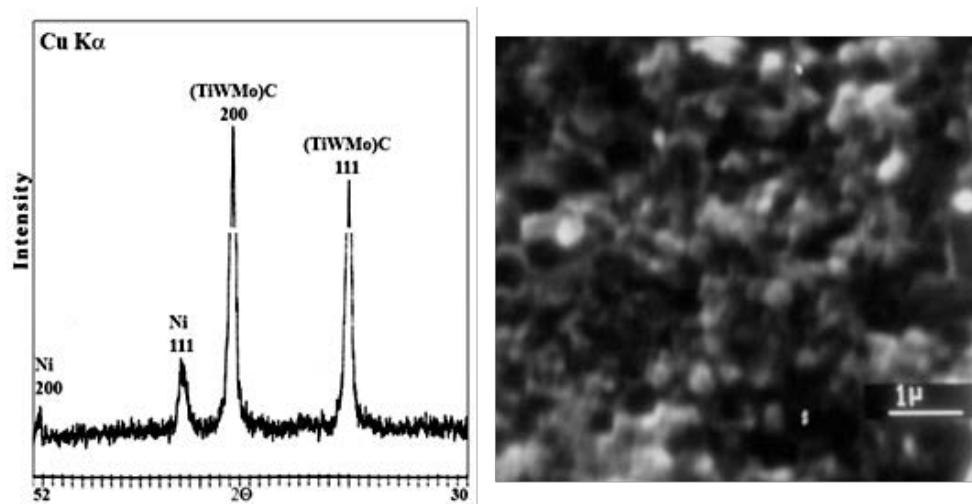


Fig.11. XRD pattern of Fully sintered nanocrystalline hard metal of the (TiW,Mo)C-Ni system obtained from the charge comprised of TiH_2 , NiCl_2 , MoO_3 , WO_3 and soot.

All above described XRD investigation of powders and sintered alloys proves that SPS process promotes not only sintering process but also conduct complex synthesis reactions of composite materials.

Physical-mechanical properties of carbon materials depend on many factors such as an amount of a bonding agent, size of carbide particles, structure of a bonding agent and of carbide particle, character of their interaction, etc. These characteristics are greatly influenced by the technological parameters, which compose hard metals. Measurements of physical-mechanical properties were done for composite carbon materials produced via ordinary and SPS methods. Approximately 20 % of property improvement were detect in materials with nanocrystalline structure produced via SPS method.

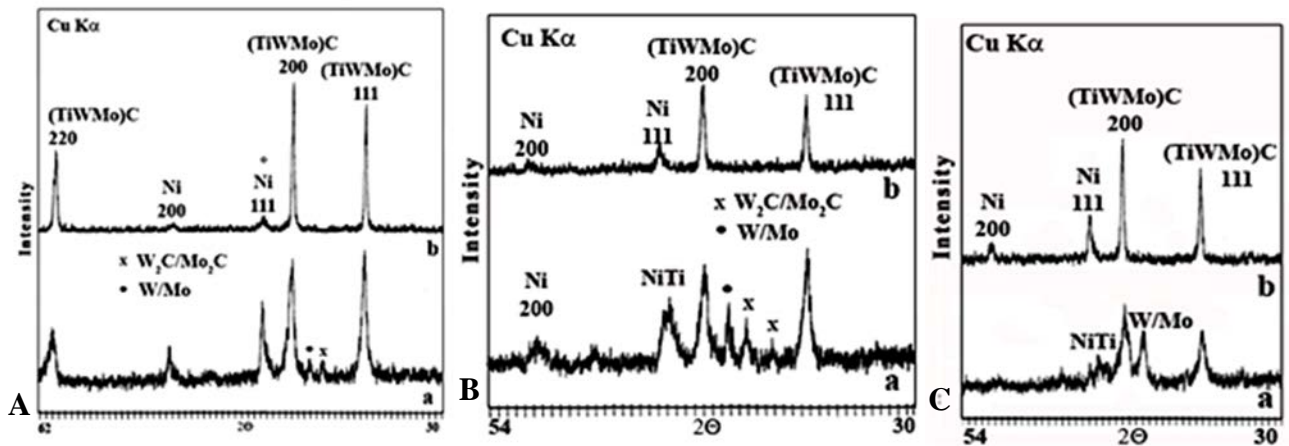


Fig. 12. A,B,C- XRD images of a-(Ti,Mo,W)C-Ni powder not fully forming, b-sintered same powder via SPS

3. COMPOSITE MATERIALS BASED ON B₄C

Boron carbide belongs to non-metallic materials commonly referred as ceramic material. Boron carbide is used in refractory applications due to its high melting point and thermal stability; it is used as abrasive powders and coatings due to its extreme abrasion resistance; and it is commonly used in nuclear applications as neutron radiation absorbent. B₄C is a premier armor material for personal and vehicle safety due to its low density and high hardness, third after diamond and cubic boron nitride [28,29].

Nanocrystalline B₄C was synthesized by an inexpensive carbothermal reduction method using carbon black and B₂O₃ as precursor. Full conversion was achieved at 1350⁰C for annealing times of 480 minutes or with a large excess of B₂O₃ and oxidation of the remaining carbon after 30 minutes of annealing. The average particle size of the synthesized B₄C powder was 260 nm [30]. Nanocrystalline boron carbide (B₄C) was synthesized via a solvothermal reduction of carbon tetrachloride using metallic lithium as reductant in the presence of amorphous boron powder at 600⁰C in an autoclave. The X-ray diffraction pattern of the product powder was indexed to the hexagonal B₄C phase, with lattice constants a=5.606 and c=12.089 Å [31]. There were designed and synthesized a new type of boron-carbon polymer, which would serve as precursor for boron carbide. The polymeric precursor was synthesized by the reaction of boric acid and polyvinyl alcohol that after pyrolysis at 400⁰C and 800⁰C gives boron carbide [32].

Producing pure B₄C ceramics still present problematic task, due to its high sintering temperature 2100-2200⁰C. At the same time producing B₄C requires long-standing and labor-consuming procedures. Thus, the various additives such as C, Al, Fe, Ti, SiC, TiB₂, Al₂O₃, ZrO₂ have been used in order to decrease the sintering temperature and improve sintering process [33].

In order to control phase transformation, grain growth and enhancing mechanical properties, boron carbide (B₄C) is used with SiC in many applications. The effect of B₄C addition on microstructural and thermal properties of the SiC-B₄C powder composites were investigated by Z. Keçeli after high energy milling and hot pressing. SiC powders containing 5wt%, 10wt%, 15wt% B₄C were mechanically alloyed in a high energy ball mill for 8 h. As the B₄C amount in composites increase, bending strength and hardness values also increase. [34].

For producing boron carbide amorphous boron and carbone powders were used as precursors. For ceramic composition B₄C÷SiC=30÷70 on precursors mixture were added pure silicium powder. SPS Sintering process of bulk samples of B₄C was conduct under 20MPa at 1700⁰C and holding time during 5-10min. Nanopowders were produced with pressureless SPS regime at 5 min-1600⁰C. For comparison of dense bodies of standard boron carbide has been hot pressed during 2 h under 1900⁰C temperature. Temperature dependence of nanocrystallinity and density were established. Producing nanocrystalline powder requires lower and pressureless mode of SPS process than obtaining bulk bodies of B₄C.

Nanopowder produces via SPS method were compared with powder synthesized due to carbothermal reaction. Powders of B₄C produced via standard technology characterized with certain amount of free carbon at the $\lambda=26.5\Theta$ degree (Fig. 13.a) and its removal requires extra special procedures. Furthermore process are characterized by large grain size due to high temperature. While the powders synthesized by our technology were free from extra carbon (Fig. 13b). Diffraction peak profile analyses and SEM micrographs detects nanopowder with grain size less than 100nm (Fig. 13-B). SPS process leads to initiation of SHS process on the throughout volume of sample at the grain contacts and promotes preserving of nanocrystalline structure of obtained powder.

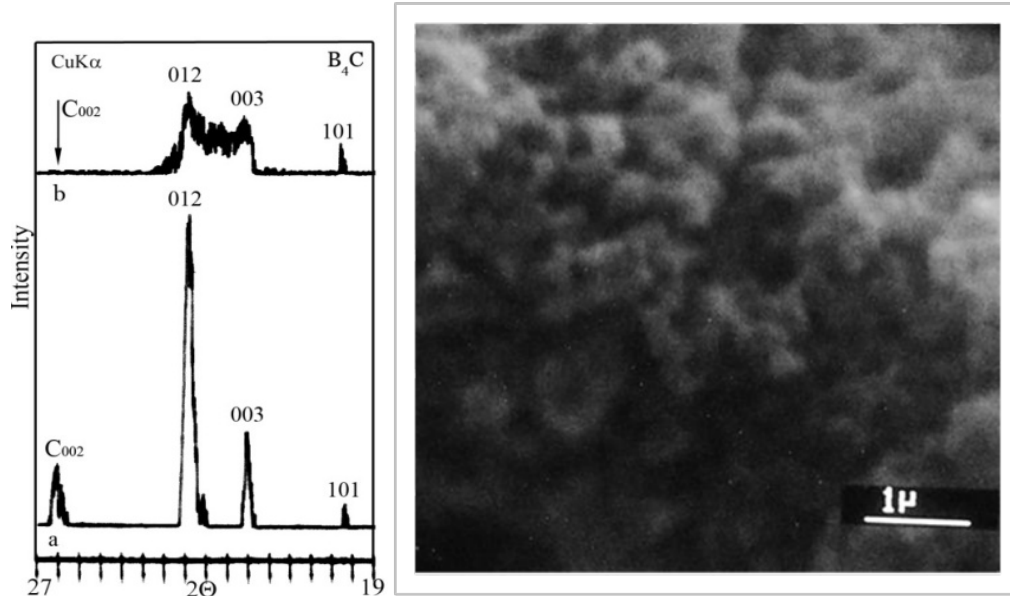


Fig. 13. A-X-ray diffraction patterns of B₄C powder materials obtained by standard (a), SPS methods (b) ; B- SEM image of nanopowder B₄C obtained by SPS method (1600⁰C-5min).

Fig. 14 and Fig. 15 shows x-ray diffraction patterns and electron micrographs of boron carbide prepared by the standard as well as by the developed by our team technology. One can clearly see the advantage of the samples sintered by the SPS method for sure having an influence on its properties. Linear background of diffraction profile (Fig. 15 a) means relatively large graininess of powder while existing background at Fig. 15 b indicates a nanocrystalline structure of obtained powder. Amount of porosity and densification quality is relievle depend on the SPS regimes. Brittleness and low thermal shock resistance is distinguished for pure boron carbide. In

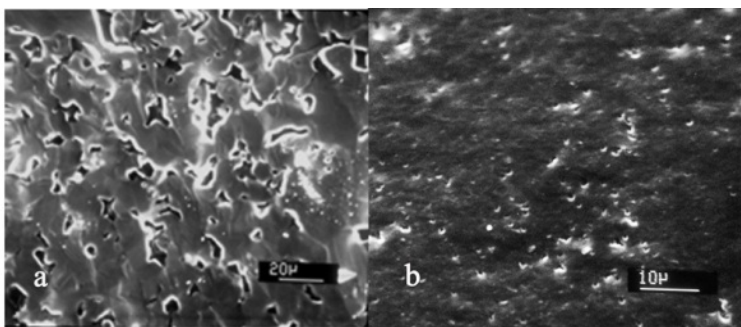


Fig. 14. Electron micrographs of B₄C armor materials obtained by standard (a) and SPS methods (b).

order to improve these characteristics often alloying is applied. Silicon carbide is the one of the best alloying material.

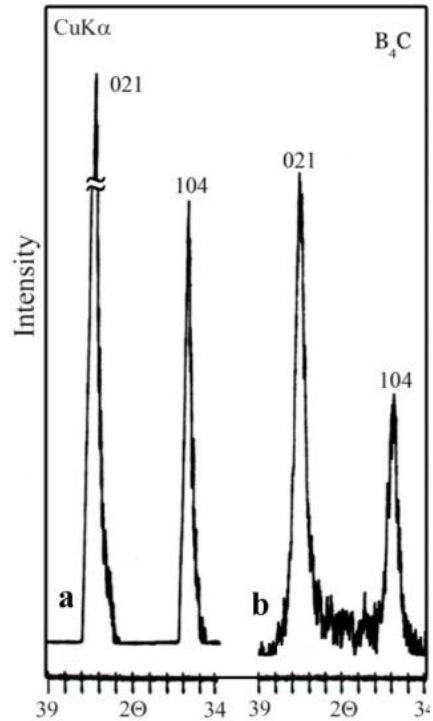


Fig. 15. X-ray diffraction patterns of B₄C bulk materials obtained by standard (a) and SPS (b) methods of B₄C densified by SPS (1700⁰C-10min)

Fig. 16. Shows X-ray diffraction pattern (a) and SEM micrographs of B₄C-SiC composition. Mentioned composite material was produce via SPS method at 1700⁰C during 5 min. Analyze of diffraction peak profile detects cubic structure of silicon carbide as well as 6H polytypic Structure. 6H polytypic structure does not exist during alloying boron carbide with cubic SiC via standard technology.

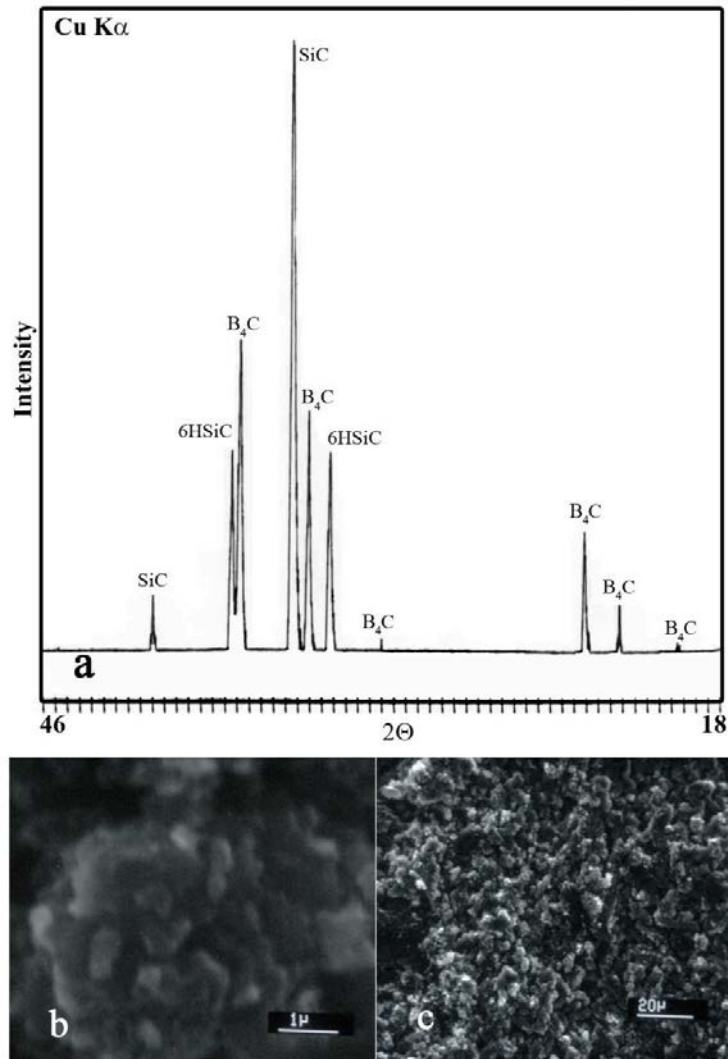


Fig.16. X-ray diffraction pattern (a) SEM images of B_4C – SiC (b,c)

SPS technological regimes of some B_4C materials and relatively density of produced samples are provided below (Table 1).

TABLE I.
SPS OPERATING MODES WITH RELATIVELY DENSITY

Sample# Regime	SPS- powder	SPS-264 B_4C	SPS- B_4C -SiC
SPSCurrent (V/A)	9/1370	9.2/2060	9.5/2300
Temp. ($^{\circ}C$)	1600	1700	1700

Holding Time (min)	5	10	5
Pressure MPa	0	20	20
Density (% of theoretical)	-	94	95

4. CONCLUSION

The technology for manufacturing of composite materials Based on carbides of Titanium and Boron was developed. Technology is based on modification of Spark Plasma Synthesis (SPS) method that gives opportunity to produce dense bodies with nanocrystalline structure. Essence of modification was to use AC current instead of DC and ultrasound excitation during sintering process. AC current gives opportunity to conduct SPS process more rapidly, efficiently and steadily. At the same time Ultrasonic excitation assists improve of sintering quality, preserving nanocrystalline structure, reducing porosity and raising the density of samples. Investigations of influence of main modifications are underway and needs more experimental evidences.

Realization of the SPS process in carbon materials is characterised with accompanying process of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. This phenomenon takes reflection on the temperature propagation, consequently on the quality and homogenization of sintered dense bodies or powders as well.

A result of our experiments proves that Spark Plasma Sintering process is also appropriate for synthesizing of nanocrystalline powder of carbon materials. Depending on size of the molds, it is possible to obtain different amount of nano powder.

It was realized through selection of compositions based on the research results of hard metals fabricated by a conventional technology. Hard constituent of titanium carbide alloys and bonding materials – Ti, Mo, W and Ni taken in different ratio. There were also selected salts of the above-mentioned metals and their common oxygen-free organic solvents. Special attention was paid to halogenides of transition metals. Some chlorides of refractory transition metals in the case of necessity were fabricated in the chlorinating reactor. Complex and metal-organic compounds of transition metals were prepared by chemical synthesis of the salt solutions. For the formation of hard metal charge, the complex and metal-organic compounds were subjected to pyrolysis at 800-900°C in hydrogen flow and/or without it. Interaction of titanium hydride with oxygen-free organic at 700-800°C for the fabrication of hard metal charge was also provided. The hard metal charge was subjected to and was sintering by standard technology and by Spark Plasma Synthesis (SPS) method. Technological modes by all cycles of fabrication of titanium carbide and hard alloys based on this material were developed. The developed device also solves problems of excessive free carbon creating at fabricating of titanium carbide based nanocrystalline hard metals. XRD investigation of powders and sintered alloys proves that SPS process promotes not only sintering powders but also conduct complex synthesis reactions of composite materials.

Investigation of the structure, physical-chemical, mechanical and performance properties of the elaborated hard metals and their industrial testing was performed. Approximately 20% of property improvement were detect in materials with nanocrystalline structure produced via SPS method.

Rapid (5min.) and low temperature (1600°C) sintering cycles allows control grain grows process and prepare pure nanocrystalline powder of Boron carbide. Simultaneous combination of SPS and SHS process leads to immediate synthesis of precursors and promotes preserving of nanocrystalline structure of obtained powder. In addition method contributes to formation of powder without extra carbon. Densification of bulk samples requires 10 min 1700°C instead of long-standing and high temperature procedures. Composition of boron and silicon carbide with proportion 30-70% was produce at 1700°C during 5 minute and under 20 MPa pressure. Obtained material was with 6H polytypic structure. Now a day it still a problem to achieve best relative density.

Our approach for ameliorate sintering quality, properties of samples and eliminate porosity is founding to use ultrasound excitation and AC current during SPS process.

1. Yury Gogotsi. *Nanomaterials handbook* . New York: Taylor & Francis Group, LLC. 2006.
2. Nikoloz Jalabadze, Archil Mikeladze, Roin Chedia and Marine Antadze “Development of New Nanocrystalline Hard Metals”, *Proceedings ISTC 3rd Korea Workshop on Material Science*, 27 June-2 July, 2004, pp 118-126, Changwon, Republic of Korea.
3. S. Herth, W.J. Joost, R.H. Doremus, R.W. Siegel “New approach to the synthesis of nanocrystalline boron Materials, Noyes Publications, Williams Andrew Publishers, NY, 2002, 115-178.
4. M Toksoy,. and R. A. Haber. “Densification and Microstructural Properties of Boron-Carbide in Spark Plasma Sintering”. *Advances in Ceramic Armor VII: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2011, Vol. 32 , No 5. pp. 81-88.
5. A. K. Khanra. “Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel material”. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 30, No. 2, April 2007, pp. 93–96.
6. P. G. Karandikar and M. K. Aghajanian. Microwave assisted (MASS) processing of metal-ceramic and Reaction-Bonded composites. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* Vol. 27, No. 2 , 435-446 (2007).
7. Zhengui Yao, Jacob J. Stiglich and T. S. Sudarashan, “Nano-grained Tungsten Carbide–Cobalt (WC/Co)”, *Materials Modification, Inc*, 27, 1997.
8. S. Hayun, S. Kalabukhov, V. Ezersky, M.P. Dariel, N. Frage, “Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics”. *Ceramics International*. 2010, Volume 36, Issue 2, pp. 451-457.
9. N. Jalabadze, L. Nadaraia, A. Mikeladze, R. Chedia, T. Kukava, L. Khundadze. Spark Plasma Synthesis (SPS) Device for Sintering of Nanomaterials. *Nanotech 2009* Vol. 1. Pp. 67-70.
10. O. L. Khasanov, E. S. Dvilis. Net shaping nanopowders with powerful ultrasonic action and methods of density distribution control. *Advances in Applied Ceramics*, Vol. 107, No. 3. (2008), pp. 135-141
11. James W. McCauley and Jan A. Puszynski. Historical Perspective and Contribution of US Researchers into the Field of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)/Combustion Synthesis (CS): Personal Reflections. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2008, Vol. 17, No. 1, pp. 58–75.
12. Unuvar, C. Fredrick, D. Anselmi-Tamburini U. M.; Shaw, B. ; Manerbino, A.3; Guigne, J. Y.3; Munir, Z. A. Field activated combustion synthesis under terrestrial and reduced gravity condition.

13. Samsonov G.V., Upadhaya G.M., Neshpor V.S. – Physical Materials Science of Carbides. –Kiev: “Naukova Dumka”, 456, 1974.
14. Kyparisov S.S., Levinski Ju.V., Petrov A.P. Titanium Carbide: Preparation, Structure, Application.- M. “Mettallurgia”, 216, 1987.
15. P. Ettmayer, “Hardmetals and Cermets”, Annual Review of Materials Science, vol. 19, pp. 145-164, 1989.
16. Alekseev S.A., Andrievski R.A., Dzodziev G.T., Kalkov A.A. Tungsten-free sintered hard metals based on titanium carbide and titanium carbo-nitride–M: “TSNIITSVETMET” (Russ), 44, 1979;
17. Wendell S. Williams, “Transition metal carbides, nitrides, and borides for electronic applications”, J. of Materials, 38, 1997.
18. Taeghwan Hyoen, Mingming Fang, and Kenneth S. Suslick, “Nanostructured Molybdenum Carbide: Sonochemical Synthesis and Catalytic Properties”, J. Am. Chem. Soc., 118, 5492-5493, 1996.
19. Kenneth S. Suslick and Gareth J. Price, “Applications of Ultrasound to Materials Chemistry” Annu . Rev. Mater. Sci., 29, 295-326, (1999).
20. Nikoloz Jalabadze, Givi Sharashenidze, Archil Mikeladze, Roin Chedia and Lili Nadaraia “New Hard Metal Basis of Titanium Carbide”, Proceedings for the 33rd ISTC Japan Workshop on Metal Surface Treatment Technologies in Russia/CIS, December 1-11, 2004, pp 24-32, Tokyo, Japan.
21. V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, and M. Chhowalla. “Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress” *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [11], 2011, pp. 3605–3628.
22. G. Lee and G. Ha, “Synthesis of Ultra-Fine Titanium-Tungsten Carbide Powder from Titanium Dioxide and Ammonium Metatungstate”, *Materials Transactions*, vol. 50, No. 1, pp. 187- 191, 2009.
23. Yu. Konyashin, “Interaction between the TiC(TiCN)-Ni-Mo hardmetals and chromium vapours”, *Journal of Materials Science*, vol. 30, no 22, pp.5723-5731, 1995.
24. S.Zhang, “Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties”, *Materials Science and Engineering*, A 163, pp. 141-148, 1993.
25. P. Figiel, S. Zimowski, P. Klimczyk, T. Dziwisz, L. Jaworska, “Mechanical and tribological properties of TiC–based composites for ED machining”, *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 33, no 2, pp. 83-88, October 2008
26. K. Matsuura, Y. Hikichi, Y. Obara, and T. Ohmi, “Combustion Synthesis of TiC Particle Dispersed Metal Matrix FGM Composites” *AIP Conf. Proc.* vol. 973, pp. 868-873, October 2006.
27. D. Vallauri , F. Deorsola, “Synthesis of TiC–TiB₂–Ni cermets by thermal explosion under pressure”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 44, no. 7, pp. 1528–1533, July 2009.
28. V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, and M. Chhowalla. “Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress” *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [11], 2011, pp. 3605–3628.
29. A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber and T. S. R. Ch. Murthy “Synthesis and consolidation of boron carbide:a review”. *International Materials Reviews*, 2010, Vol. 55, No 1.

30. Herth, W.J. Joost, R.H. Doremus, R.W. Siegel “New approach to the synthesis of nanocrystalline boron Materials, *Noyes Publications, Williams Andrew Publishers*, NY, 2002, 115-178.
31. Yunle Gu, Luyang Chen, Yitai Qian. Synthesis of Nanocrystalline Boron Carbide via a Solvothermal Reduction of CCl₄ in the Presence of Amorphous Boron Powder. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 88, Issue 1, 2005, pp. 225–227.
32. S.Mondal and A.K. Banthia “Low-temperature synthetic route for boron carbide”, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 25, Issues 2-3, 2005, pp. 287-291.
33. N. Frage, S. Hayun, S. Kalabukhov, and M. P. Dariel. The effect of Fe addition on the densification of B₄C powder by Spark Plasma Sintering. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2007, 46, pp.11-12.
34. Z. Keçeli, H. Ögünç, T. Boyraz, H. Gökçe, O. Addemir, M. Lütfi Öveçoğlu, Effects of B₄C addition on the microstructural and thermal properties of hot pressed SiC ceramic matrix composites. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 37/2 (2009) 428-433.

Spark Plasma Sintering/Synthesis of Ultra High Temperature ceramics
L. Nadaraia, N.Jalabadze, and L. Khundadze.

Abstract— Widely known class of Ultra-High Temperature Ceramic (UHTCs) materials represents borides and carbides of transition metals Ti, Zr, Hf. These materials are characterized by high melting temperature, hardness, wear-resistance, and satisfactory strength at high temperature and corrosive resistance. In the presented work were produced and studied the following ceramic materials: TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , TiB_2-TiC , Ti_3SiC_2 . In spite of their excellent properties, carbides have been hardly developed on an industrial scale due to the high cost of the raw materials and of processing and sintering. The high melting point makes them difficult to sinter. Thus, pure carbides have been sintered with pressure-assisted techniques, such as hot pressing, reactive hot pressing and spark plasma sintering (SPS). Crystalline phases of the powders were identified by X-ray diffraction method (XRD). For establish approximately grain size of obtained powder diffraction peak profile analyses were done and scanning electron microscope (SEM) were used. Thermogravimetry analysis (TGA) was carried out for detecting conversion and formation of materials with temperature dependence. After investigation of structural conditions of bulk pieces by XRD and SEM the best working conditions for SPS process were determinate. There was investigated influence of ultrasonic excitation at the densification quality.

1. INTRODUCTION

Extreme environment could be considered as being encountered in applications of airspace engines, high fuel efficiency generators, hypersonic vehicles, and generation IV nuclear reactors. Consequently, the materials mostly should characterize by stability at extremely high temperatures, by having good oxidation, structural and chemical resistance. Strength, thermal conductivity, thermal expansion, density, fabricability, and cost are also important factors in determining the optimal material for a given application [1,2]. There are more than 300 materials with melting temperatures over 2000°C, including the group IV-VI refractory transition metals, oxides (HfO_2 , ZrO_2 , UO_2 , ThO_2), a variety of transition metal carbides, nitrides, and borides as well as mixtures based on these compounds. After the seminal works sponsored by the U.S. Air Force as well as the work of Samsonov in the 1960s these materials became widely known as the class of Ultra-High Temperature Ceramic (UHTCs) materials [1]. Borides of transition metals Ti, Zr, Hf, Ta when blended with a proper reinforcing second phase such as ZrC , SiC , $MoSi_2$, $TaSi_2$, C are generally considered to be the main focus of research [3,4]. Titanium is often used to save weight by replacing heavier steel alloys in the airframe and superalloys in the low temperature portions of gas turbines. Titanium is becoming even more important as an airframe material due to its outstanding resistance to fatigue, its high temperature capability and its resistance to corrosion [5]. The carbides of the group IV-VI transition metals with melting points 3000-

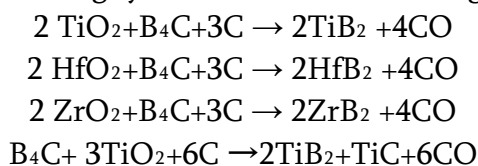
4000°C are commonly referred to as refractory carbides. The electrical resistivity of the carbides is only slightly higher than that of the host metals, reflecting the metallic behavior of these compounds and their strong metal-to-metal bond. One drawback of these carbides is their poor oxidation resistance. In spite of their excellent properties, carbides have been hardly developed on an industrial scale due to the high cost of the raw materials and of processing and sintering. The high melting point makes them difficult to sinter unless temperatures higher than 2000-2300°C and mechanical pressure are applied. Thus, pure carbides have been sintered with pressure-assisted techniques, such as hot pressing, reactive hot pressing and spark plasma sintering [6]. In nearly all the reported investigations on the spark plasma sintering/field assisted sintering, higher heating rates, lower sintering temperatures and shorter dwelling times have been used in comparison with conventional sintering techniques (hot pressing, pressureless sintering, etc.) [7-9].

Ultra-high temperature ceramics (UHTC's) are designed for service at temperatures greater than 1500° C. ZrB₂ and HfB₂ are primary candidates because of their high melting points (~3000°C), thermal together with other desirable levels of electrical and mechanical properties and chemical stability at the intended application temperatures. Primary applications for UHTC's include hypersonic flight, atmospheric re-entry vehicles, refractory linings, electrodes, microelectronics and cutting tools. Most notably, the sharp leading edges of hypersonic and atmospheric re-entry vehicle designs require improved material performance under the ultra-high stagnation point temperatures, convective heating and extreme oxidation conditions. Composites of ZrB₂ and HfB₂ are often processed with SiC, typically in quantities of 10–30% by volume SiC [10].

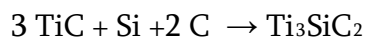
2. Experimental

As was mentioned objects of our research represented borides: TiB₂, ZrB₂ and HfB₂. From the listed materials main research was done at the TiB₂ and the best working condition was taken as starter regimes for diborides of Zirconium and Hafnium. High purity dioxide of transition metals were used as precursors synthesized with boron carbides and nanocarbon. Powders were obtained via thermo synthesis and SPS synthesis of precursor mixture using pressureless mode of SPS.

Chemical reaction conducted during synthesis was the following:



Thermo synthesis held on 500°C, 800°C, 1000°C and 1100°C temperatures during 1 hour. Also was produced composition of Ti₃SiC₂. For obtaining this composition the following chemical reaction was conducted.



The initial components were taken from the following ratio: TiC/Si/C | 0,77/0,14/0,12
 For obtaining bulk bodies precursor mixture were sintering in The nanopowders of UHTC's were sintered via SPS in a graphite environment at 8-10 V voltage and high-frequency current 2500-2700A, that gives a temperatures varies from 1450°C-1800°C. at the different holding time under 15-30MPa pressure were obtained dense bodies of desired composition.
 Graphite molds with special shape was used for synthesize nanopowder of borides (Fig.1a). Densification was carried out via graphite press form with standard shape and diameter 10-12 mm (Fig.1b). At the punches and inner hole was used Sigraflex (Graphite paper) in case to isolation of sample from the dies and punches.

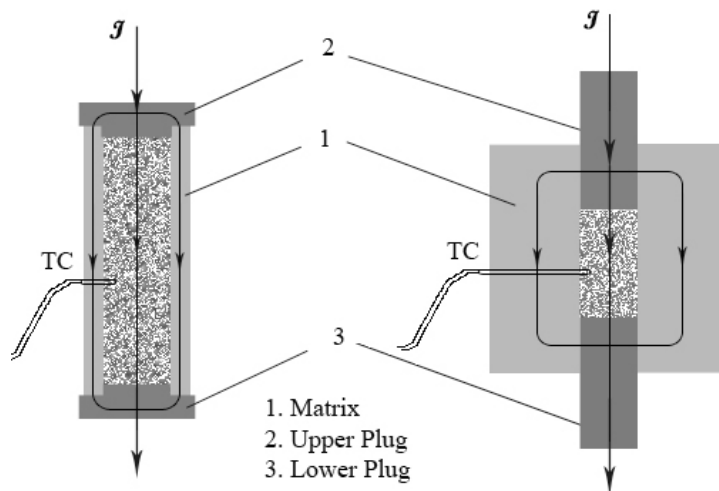


Fig.1. Press molds for synthesize nanopowder (a) and sintering dens bodies (b)

Crystalline phases of the powders were identified by X-ray diffraction method (XRD) using XZG-4 diffractometer with Cu-K α radiation ($\lambda=1.5418\text{\AA}$). Powder morphology and structure was examined by transmission (TEM) and scanning electron microscopes SEM-nanolab 7 and SEM- FEI, Nova Nanosem 430.

Thermogravimetry analysis (TGA) was carried out by means of Setsys Evolution (Setaram Tag 24). The carbon content in gels and powders was analyzed by the Analyzer Multi EA 2000

3. results and discussion

Thermochemical synthesis shows that crystallization process of the borides of transition metals starts at $>1000^\circ\text{C}$. Figure 2 shows x-ray diffraction patterns of the powders of titanium diboride synthesized at 1000°C temperatures and dense bodies sintered via SPS at 1600°C . Synthesis at low temperatures results with not fully formed of the desired compound, but 1 hour after the 1000°C -thermal synthesis gives the fully formed powder of pure titanium

diboride. Thus the formation of such a powder at SPS was easily implemented at the relatively low temperatures (1500°C-1600°C).

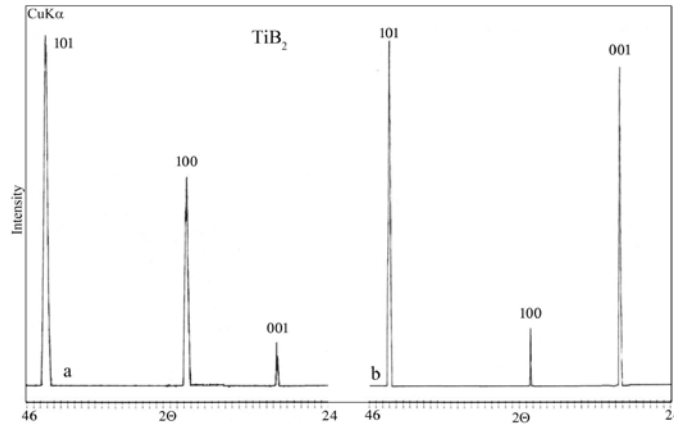


Fig.2. X-Ray diffraction patterns of Titanium Diborides: a- TiB₂ powder synthesis at 1000°C 1h, b- sintered via SPS at 1600°C ;

Also carried out sintering of charge direct by SPS Sintering, although in this case took place formation of undesirable phases, that is expected to be a rapid increase in temperature due to melting of boron oxide and because of log out from the system the took place change of correlation between the components. Figure 3 shows a SEM micrograph of titanium diboride with good quality sintered and graininess approximately 5 μm. Measured density was 92% of theoretical density.

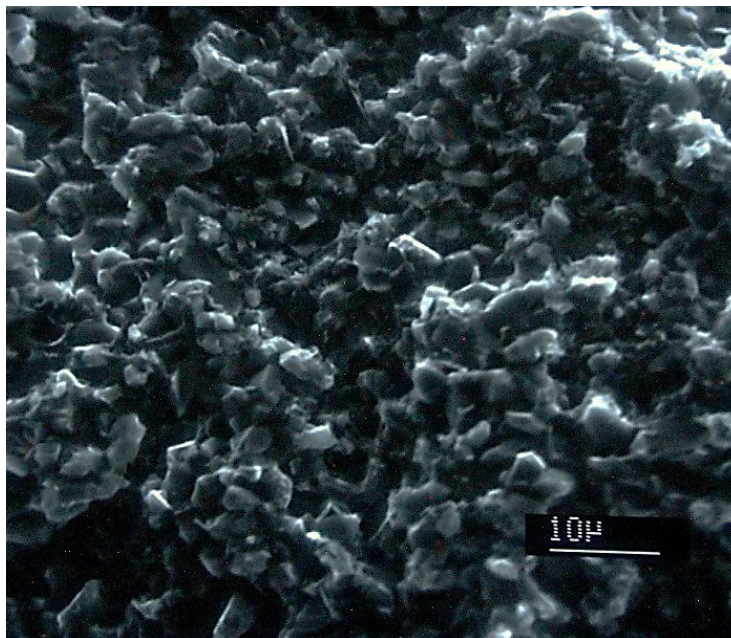


Fig.3. TiB₂- SEM image of sintered via SPS at 1600°C

After one hour thermosynthesis of Zirconium diboride at the temperature 1000°C powder appears not fully formed with additional phases of zirconium oxide monoclinic and cubic structure (Fig. 4a). SPS sintering of such powder leads to form oxide monoclinic phase again and starts formation of borides (ZrB(C) ZrB₂(H)) (Fig. 4b). Increasing the temperature till 1700°C gives afresh-multiphase structure with oxides and borides of zirconium; however intensity of borides peaks were increased with respect to oxides (Fig. 4c). Fact was clarified increasing the temperature would give desire result.

Sample investigation at Scanning microscope shows evidence of multiphase structure (Fig. 5). The lighter parts consist to be oxide phase and the rest is union of borides. Also clearly seen dispersion of borides grains as well.

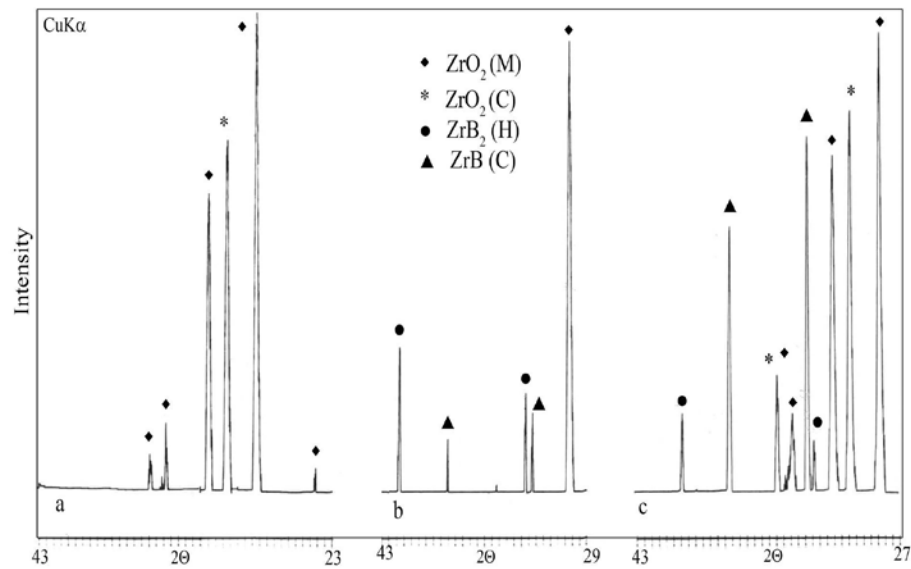


Fig. 4. X-Ray diffraction patterns of Zirconium Diborides a- ZrB₂ powder synthesis at 1000°C 1h, b- sintered via SPS at 1600°C ; C- sintered via SPS at 1700°C

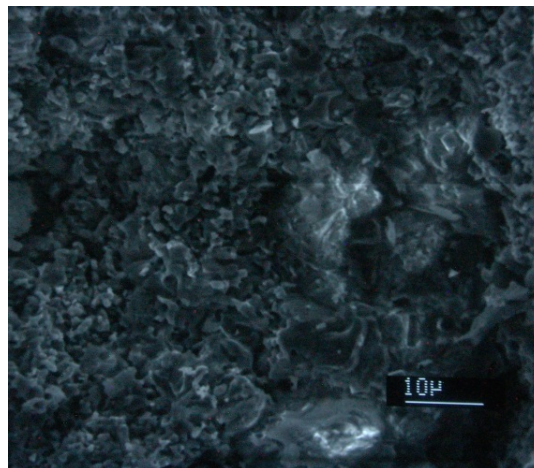


Fig.5. SEM images of Zirconium Diborides sintered via SPS at 1700°C

Thermo synthesis of Hafnium diborides at the 1000°C for 1 hour also gives multiphase structure, however after SPS sintering obtained sample converted at the diphasic structure of borides (Fig. 6). Sintering temperature at 1800°C appears sufficient to continue synthesis and obtain structure without oxide phases. SEM images show (Fig. 7) diphasic structure of hafnium boride and at the same time high porosity of sample. Of course, to achieve better density increasing of pressure will have better influence.

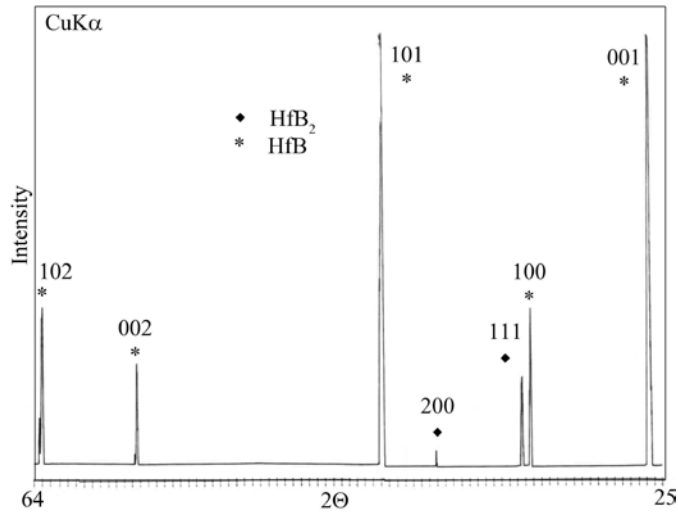


Fig.6. X-Ray pattern of Hafnium Diboride sintered via SPS at 1800°C ;

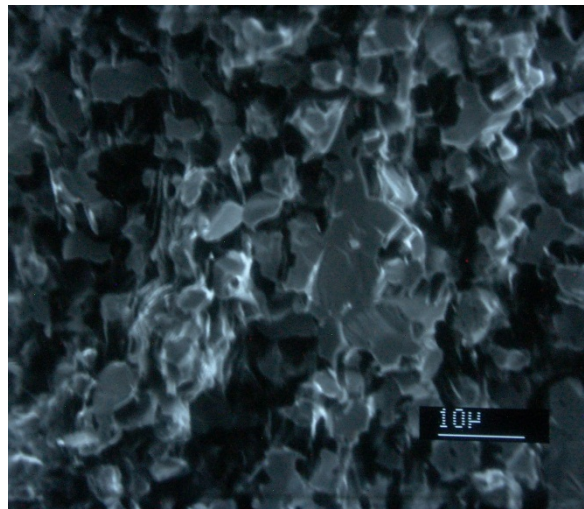


Fig.7. SEM images of Hafnium Diboride sintered via SPS at 1800°C ;

The XRD patterns of the composition $TiB_2 - TiC$ showed that the ceramics were mainly composed of TiC and TiB_2 phases (Fig. 8a), the diffraction crystal planes of TiC were

arranged as (1 1 1), (2 0 0) and (2 2 0), whereas the diffraction crystal planes of TiB₂ were arranged as (1 0 1), (1 0 0) and (1 1 0). If sintering temperature was 1600°C in case TiB₂ samples, additional TiC phase in the composition leads to lower sintering temperature at 1450°C. A SEM images we can notice very few pores and measured density was also 98% of theoretical. Consequently, titanium carbide appears temperature effective for system and hardness test shows very high results 30GPa.

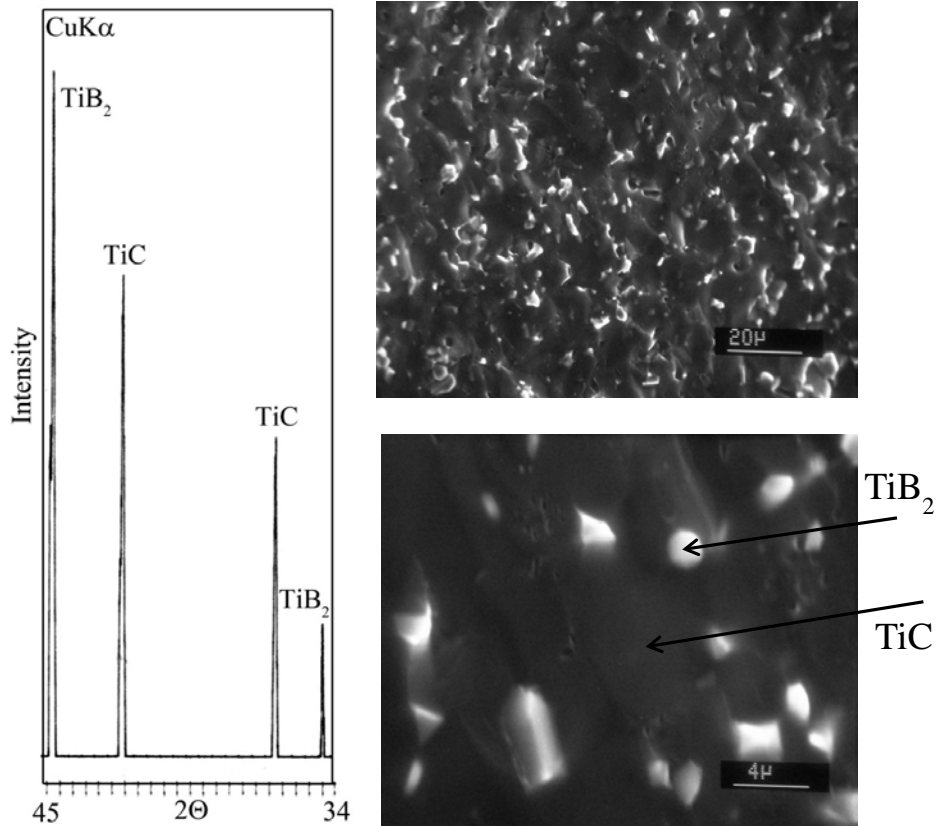


Fig.8. X-Ray and SEM images of TiB₂ - TiC composition of sintered via SPS at 1450°C

Sintered composition of Ti/Si/C system gives ceramic diphas materials with Ti₃SiC₂ and TiC structure (Fig.9). Also sintering temperature was 1450 °C, which again proves TiC influence as temperature effective for system sintering. SPS modes were sufficient to achieve 97% density of theoretical.

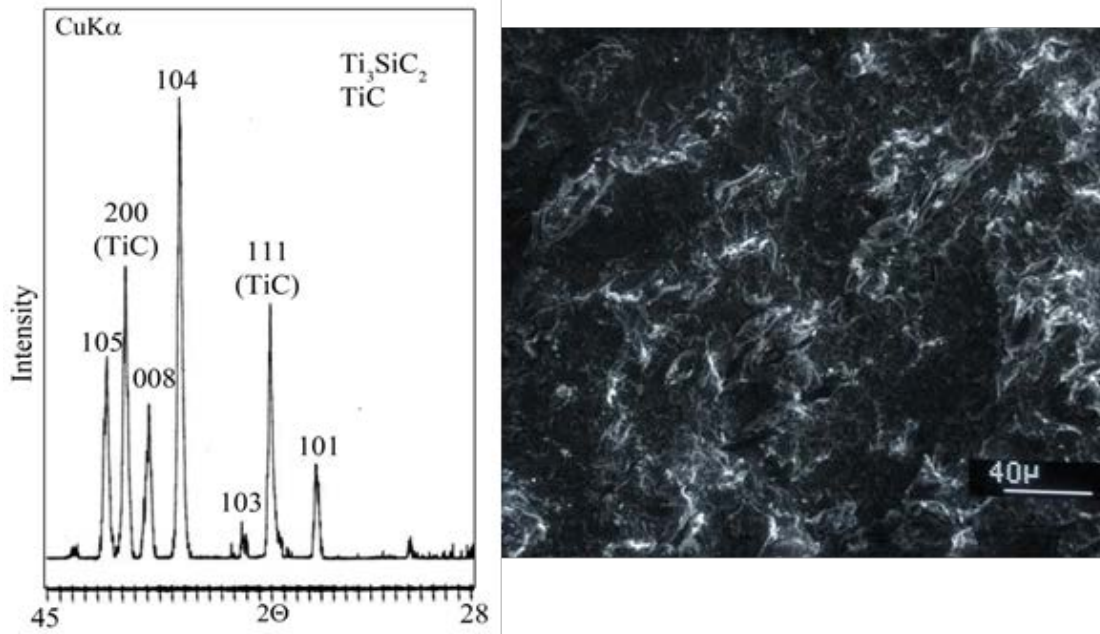


Fig. 9: X-Ray of Ti_3SiC_2 composition of sintered via SPS at $1450^{\circ}C$

Structure, physical-chemical, mechanical and performance properties of the elaborated hardmetals were investigated and their industrial testing was performed. SPS technological modes and relative density of the produced samples are given in *Table 1*.

Table I.
SPS operating modes with relative density

Sample# Regime	SPS HfB ₂	SPS TiB ₂	SPS ZrB ₂	SPS- TiB ₂ - TiC	SPS Ti ₃ SiC ₂
SPSCurrent (V/A)	10/2700	9/2700		10/2700	9/2700
Temp. (°C)	1800	1600	1700	1700	1450
Holding Time (min)	5	5		5	6
Pressure MPa	20	25		30	30
Density (% of theoretical)	85	92		98	97

References

1. E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, and I. Talmy. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications. The Electrochemical Society Interface, Winter 2007, Vol.16, No.4, PP 30-36.
2. The A to Z of Materials.
Website: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5127#1> Ultra-High Temperature Ceramics - An Introduction to Ultra-High Temperature Ceramics. W. Fahrenholtz
3. MÍNGUEZ LÓPEZ. Synthesis, processing and characterization of ZrB₂ based ultra-high temperature ceramics (UHTC) for aerospace application. 2009
4. Laura Silvestroni and Diletta Sciti. Densification of ZrB₂-TaSi₂ and HfB₂-TaSi₂ Ultra-High-Temperature Ceramic Composites. J. American Ceramic Society, 94 [6] 1920-1930 (2011)
5. F.C. Campbell. A Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials. Elsevier Inc., 2006
6. Laura Silvestroni, D. S. (2010). Sintering behavior, microstructure and mechanical properties: a comparison among pressureless sintered ultra-refractory carbides. Advances in Materials Science and Engineering.
7. D. Sciti, G. Bonfont , G. Fantozzi , L. Silvestroni . Spark plasma sintering of HfB₂ with low additions of silicides of molybdenum and tantalum.
8. Matthew Gasch, Sylvia Johnson. Physical characterization and arcjet oxidation of hafnium-based ultra-high temperature ceramics fabricated by hot pressing and field-assisted sintering. Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 2337-2344.
9. Roberta Licheri, Roberto Orrù, Clara Musa, Antonio Mario Locci and Giacomo Cao. Spark plasma sintering of UHTC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis. Journal of Materials Science Volume 43, Number 19, 6406-6413
10. Marc W. Bird a, Robert P. Aunea, Feng Yu b, Paul F. Becher c, Kenneth W. White. Creep behavior of a zirconium diboride-silicon carbide composite Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 2407-2420

გამოყენებული ლიტერატურა

1. D. Fernandez-Fdz, R. Zaera, J. Fernandez-Saez. A constitutive equation for ceramic materials used in lightweight armors. Computers and Structures 89 (2011) 2316-2324.
2. R. Klement, S. Rolc, R. Mikulikova, J. Krestan. Transparent armour materials. Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 1091-1095;

3. N. Frage, S. Hayun, S. Kalabukhov, and M. P. Dariel. THE EFFECT OF Fe ADDITION ON THE DENSIFICATION OF B4C POWDER BY SPARK PLASMA SINTERING. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2007, 46, 11-12.
4. Eugene Medvedovski Ballistic performance of armor ceramics: Influence of design and structure. Ceramics International 36 (2010) 2103–2115
5. A. Petterssona, P. Magnussona, P. Lundberga, M. Nygren. Titanium–titanium diboride composites as part of a gradient armour material. International Journal of Impact Engineering, 32 (2005) 387–399
6. S. Aroati, M. Cafri, H. Dilman, M.P. Dariel, N. Frage Preparation of reaction bonded silicon carbide (RBSC) using boron carbide as an alternative source of carbon. Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 841–845
7. L. Lallemand, G. Fantozzi, V. Garnier, G. Bonnefont. Transparent polycrystalline alumina obtained by SPS: Green bodies processing effect. Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 2909–2915
8. K. Morita, B. Kim, H. Yoshida, H. Zhang, K. Hiraga, Y. Sakka. Effect of loading schedule on densification of MgAl₂O₄ spinel during spark plasma sintering (SPS) processing. Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 2303–2309
9. Locci, R. Orru, G. Caoa, Z. Munir. Effect of ball milling on simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC–TiB₂ composites. Materials Science and Engineering A. 2006, 434, 23-29.
10. D. Dudina, D. Hulbert, D. Jiang, C. Unuvar, S. Cytron, A. Mukherjee. In situ boron carbide–titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering. Materials science, 2008, 43, 3569-3576.
11. W. Zhoua, B. Meib and J. Zhu. Rapid reactive synthesis of Ti₂AlC-TiB₂ composites by spark plasma sintering. Journal of Ceramic Processing Research. 2009, 10, 102-104
12. B. Kiebeck, H. Kubsch. Nanocrystalline composite materials obtained by high energy ball milling and HIP. Proc of the 1996 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials Washington, D.C. 1996, 89-96
13. J. Kim, Y. Kwon, O. Lomovsky, M. Korchagin, V. Mali, D. Dudina. A synthetic route for metal–ceramic interpenetrating phase composites. Materials Letters , 2006, 60, 3723–3726
14. KHANRA, A. K. (April 2007). Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel. *Bulletin of Materials Science. Volume 30,*, 93-96.
15. M. Eriksson, D. Salamona, M. Nygrena and Z. Shena. Spark plasma sintering and deformation of Ti–TiB₂ composites. Materials Science and Engineering: A., 2008, 475, 101-104
16. T. Venkateswaran , B. Basu, G.B. Raju, Doh-Yeon Kim, “Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering”, Journal of the European Ceramic Society, 26, 2006, pp 2431–2440;
17. S. Park , Y. Kang, H. Kwon, S. Kang. Synthesis of (Ti,M₁,M₂)(CN)–Ni nanocrystalline powders. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 2006, 24, 115–121.
18. N. Guskos, A. Biedunkiewicz, J. Typek, S. Patapis, M. Maryniak and S. Karkas. Electrical conductivity of TiC and (Ti,W)C ceramic samples. Rev.Adv.Mater.Sci. 2004, 1, 8, 49-52.

19. B. Kumar and B. Basu. Fretting Wear Properties of TiCN-Ni Cermets: Influence of Load and Secondary Carbide Addition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, 39, 3, 539-550.
20. L. Kollo, J. Pirso, M. Viljus, S. Letunovits, J. Kübarsepp. TiC-Ni cermets alloyed with Mo and W – the effect of micron- to Nanosized initial powders.
21. Z. Guo, J. Xiong, M. Yang, X. Song, C. Jiang. Effect of Mo₂C on the microstructure and properties of WC-TiC-Ni cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2008, 26, 6, 601-605.
22. Y. Li, N. Li, X. Zhang, C. Rong. Effect of WC content on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W)(C, N)-Co cermets. . *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 2008, 26, 33-40.
23. H. Kim, D. Kim, K. Woo, I. Ko, I. Shon. Consolidation of binderless WC-TiC by high frequency induction heating sintering. . *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 2008, 26, 48-54.
24. Y. Zheng, S. Wang, Y. Yan, N. Zhao and X. Chen. Microstructure evolution and phase transformation during spark plasma sintering of Ti(C,N)-based cermets. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 2008, 26, 306-311.
25. Y. V. Bykov, K. I. Rybakov, and V. E. Semenov, “High-temperature Microwave Processing of Materials,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, (2001), R55-R75.
26. V. Mamedov, “Spark Plasma Sintering as Advanced PM Sintering Methods,” *Powder Metallurgy*, 45 [4] (2002), 323-328.
27. J. R. Groza, “Nanocrystalline Powder Consolidation Methods,” in C. C. Koch (Ed.), *Nanostructured Materials*, Noyes Publications, Williams Andrew Publishers, NY, 2002, 115-178.
28. K. C. Cho, R.H. Woodman, B. R. Klotz, and R. J. Dowding, “Plasma Pressure Compaction of Tungsten Powders,” *Materials and Manufacturing Processes*, 19 [4], 2004, 619-630.
29. D. Jia, K. T. Ramesh, and E. Ma, “Effects of Nanocrystalline and Ultrafine Grain Sizes on Constitutive Behavior and Shears Bands in Iron,” *Acta Materialia* 51, (2003), 3495-3509.
30. E. Lassner and W. Schubert, *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of Element, Alloys, and Chemical Compounds*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, NY 1998.
31. Krishanu Biswas, Amartya Mukhopadhyay, Bikramjit Basua and Kamanio Chattopadhyay, “Densification and microstructure development in spark plasma sintered WC-6 wt% ZrO₂ nanocomposites”, *J. Mater. Res.*, Vol. 22, No. 6, Jun 2007, pp. 1491-1501;
32. Jing Zhang, Antonios Zavaliangos, Joanna R. Groza, “Field Activated Sintering Techniques: A Comparison and Contrast”, *P/M Science & Technology Briefs*, Vol. 5, No. 4, 2003, pp. 5-8;
33. J. R. Groza, A. Zavaliangos, “Sintering activation by external electrical field”, *Materials Science and Engineering A287*, 2000, pp. 171-177;
34. Devesh Tiwari, Bikramjit Basu, Koushik Biswas “Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering”, *Ceramics International*, 35, 2009, pp 699-708;

35. G.B. Raju, B. Basu, "Development of High Temperature TiB₂-based Ceramics", Key Engineering Materials Vol. 395 (2009) pp 89-124;
36. Debasish Sarkar, Mincheol C. Chu, Seong-Jai Cho, Yong Il Kim and Bikramjit Basu, "Synthesis and Morphological Analysis of Titanium Carbide Nanopowder", Journal of the American Ceramic Society, 1-6, 2009;
37. T. Venkateswaran , B. Basu, G.B. Raju, Doh-Yeon Kim, "Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering", Journal of the European Ceramic Society, 26, 2006, pp 2431–2440;
38. Bikramjit Basu, T. Venkateswaran and Doh-Yeon Kim, "Microstructure and Properties of Spark Plasma-Sintered ZrO₂-ZrB₂", J. Am. Ceram. Soc., 89 [8], 2006, pp. 2405–2412;
39. Bikramjit Basu, Jong-Heun Lee and Doh-Yeon Kim, "Development of WC-ZrO₂ Nanocomposites by Spark Plasma Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 87 [2], 2004, pp. 317–19;
40. A. Mukhopadhyay and B. Basu, "Consolidation–microstructure–property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: a review", International Materials Reviews 2007 Vol 52, No 5, 2007, pp 257-288;
41. K. Madhav Reddy, Nitish Kumar and Bikramjit Basu, "Innovative multi-stage spark plasma sintering to obtain strong and tough ultrafine-grained ceramics", Scripta Materialia, 2010, in press;
42. SONG Xiaoyan, LIU Xuemei & ZHANG Jiuxing, "Mechanism of conductive powder microstructure evolution in the process of SPS", Science in China Ser. E Engineering & Materials Science, Vol.48, No.3, 2005, pp. 258-269;
43. Hulbert, Dustin M. (2008). The Absence of Plasma in "Spark Plasma Sintering". Lawrence Berkeley National Laboratory: Lawrence Berkeley National Laboratory. LBNL Paper LBNL-1277E. Retrieved from: <http://escholarship.org/uc/item/2c14z63t>;
44. N. Jalabadze, L. Nadaraia, A. Mikeladze, R. Chedia, T. Kukava, L. Khundadze „Spark Plasma Synthesis (SPS) Device for Sintering of Nanomaterials“, Nanotech 2009 Vol. 1, pp 67-70.